



Synthèse et caractérisation d'auto-assemblages de copolymères à blocs amphiphiles photo-réticulables

René-Ponce Nze

► To cite this version:

René-Ponce Nze. Synthèse et caractérisation d'auto-assemblages de copolymères à blocs amphiphiles photo-réticulables. Matériaux. Université du Maine, 2014. Français. NNT : 2014LEMA1029 . tel-01259254

HAL Id: tel-01259254

<https://theses.hal.science/tel-01259254>

Submitted on 20 Jan 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

René-Ponce NZE

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université du Maine
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : 3MPL

Discipline : Chimie des matériaux

Spécialité : Chimie et physico-chimie des polymères

Unité de recherche : IMMM, UMR CNRS 6283

Soutenance prévue le 03 décembre 2014

Synthèse et caractérisation d'auto-assemblages de copolymères à blocs amphiphiles photo-réticulables

JURY

Rapporteurs : **Luc PICTON**, Professeur, PBS-SCC, Université de Rouen

Stéphane CARLOTTI, Professeur, LCPO, Université de Bordeaux 1

Examineurs : **Catherine AMIEL**, Professeur, SPC, Université Paris 12

Sandie PIOGE, Maître de conférences, IMMM, Université du Maine

Directeur de Thèse : **Erwan NICOL**, Maître de conférences HDR, IMMM, Université du Maine

Co-directeur de Thèse : **Christophe CHASSENIEUX**, Professeur, IMMM, Université du Maine

Mes premiers mots iront en l'endroit de mes directeurs de thèse Erwan Nicol et Christophe Chassenieux. C'est avec beaucoup de gratitude que je les remercie de m'avoir accordé leur confiance et de m'avoir encadré durant ces trois années.

Je remercie la région Pays de la Loire sans qui ce travail n'aurait pas été réalisé.

Je remercie sincèrement l'ensemble des membres du jury, Luc Picton qui a accepté de juger ce manuscrit en tant que rapporteur. Stéphane Carlotti qui a accepté de suivre ce travail pendant trois ans en tant que membre du comité de suivi de thèse, et de juger ce manuscrit en tant que rapporteur. Catherine Amiel qui a présidé le jury, et enfin Sandie Pioge qui a accepté d'examiner ce manuscrit.

Je remercie également Ilias Iliopoulos, second membre de mon comité de suivi de thèse, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail durant ces trois ans.

Je remercie Fabienne Poncin-Epaillard et Taco Nicolai qui ont dirigé successivement l'équipe Polymères-Colloïdes-Interface (PCI) de l'IMMM, pour m'avoir accueilli, et d'avoir mis à ma disposition le matériel et les appareils du laboratoire nécessaires à la réalisation de cette thèse. Un grand merci à Olivier Colombani pour tous ses conseils qui ont beaucoup contribué à ma formation. Mais aussi à l'ensemble du personnel technique et administratif de PCI.

Une très grand merci à Amélie Durand pour sa très grande générosité et sa disponibilité. C'était pour moi un grand plaisir de travailler avec toi au quotidien pendant toutes ces années.

Je tiens également à remercier très chaleureusement mes collègues docteurs, futurs docteurs, et ceux déjà en poste pour avoir contribué à faire de cette thèse une expérience inoubliable. Je remercie Julien Plattier et Radouane Sellak pour tous les bons moments passés ensemble, aussi bien pendant nos séances de foot hebdomadaires que dans le bureau avec les rires mémorables de Radouane. Merci à Marie Sorin (Méthode de Synthèse) pour ton amitié et tous nos délires (septum,...), à

Céline Charbonneau et à Fanny Puaud. Un grand merci à Peggy Thomar et à Damien Chaveroux pour tous les bons moments passés ensemble aussi bien au labo qu'à l'extérieur lors de nos nombreuses virées. Merci aussi à Sylvain Catrouillet « non mais globalement » tu resteras notre meilleur défenseur, merci pour tous les buts marqués contre ton camp lol.

Je remercie aussi tous les petits jeunes qui vont soutenir leur thèse d'ici là : Anna, Andrii, Frédérico, Malika (la reine de la source de la goutte), Walailuk (moche-moche), Lionel et Cécile.

Je remercie tout particulièrement ceux qui sont sans conteste mes plus belles rencontres durant cette aventure. Flavien Leroux et Fabien Dutertre, avec qui j'ai partagé beaucoup de bons et mauvais moments ces cinq dernières années. Merci les gars pour votre soutien, et plein de bonnes choses pour la suite.

Je remercie également ma famille, mes frères et mes sœurs, et tout particulièrement ma mère qui m'a toujours soutenu dans mes choix, aussi bizarres soient-ils. Merci de m'avoir permis d'arriver jusqu'au doctorat, et d'avoir contribué à faire de moi l'homme que je suis aujourd'hui.

Pour finir mes derniers mots iront tout naturellement à l'endroit de ma meilleure amie, celle qui éclaire mes nuits, qui m'apaise, m'encourage et me rend plus fort au quotidien, ma chérie Amélie. Celle avec qui je vis mon rêve depuis sept ans maintenant, merci pour tes encouragements pendant toutes ces années.

Liste des abréviations

I_{soluté}	Intensité diffusée par le soluté	V₀	Volume d'élution des particules non retenues
I_{solution}	Intensité diffusée par la solution	tr	Temps d'élution des particules retenues
I_{ref}	Intensité diffusée par le toluène	t₀	Temps d'élution des particules non retenues
q	Vecteur d'onde	V_r	Volume d'élution des particules retenues
k	Constante optique	D_h	Diamètre Hydrodynamique
λ₀	Longueur d'onde incidente	w	Hauteur du canal
n_{tol}	Indice de réfraction du toluène	PRDR	Polymérisation par désactivation réversible
n_{sol}	Indice de réfraction du solvant	PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée
R_θ	Rapport de Rayleigh	ATRP	Atome Transfert Radical Polymerization
R_{θ,ref}	Rapport de Rayleigh du toluène	SET-LRP	Single Electron Transfer Living Radical Polymerization
A₂	Second coefficient du viriel	NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
M_w	Masse molaire moyenne en masse	RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
M_{wapp}	Masse molaire moyenne en masse apparente	SARA	Supplemental Activation and Reducing Agent ATRP
A₃	Troisième coefficient du viriel	ATRP	Agent ATRP
S_p(q)	Facteur de structure intramoléculaire	[M]₀	Concentration initiale en monomère
S_{ip}(q)	Facteur de structure intermoléculaire	[M]_t	Concentration en monomère à l'instant t
R_g	Rayon de giration	[P_nX]	Concentration en espèces dormantes
N_{ag}	Nombre d'agrégation	[XCu^{III}L]	Concentration en espèces désactivantes
I_d	Intensité moyenne diffusée	K_{act}	Constante d'activation
D_{app}	Coefficient de diffusion apparent	k_p	Constante de propagation
D₀	Coefficient de diffusion réel	k_d	Constante de dissociation
K_D	Second coefficient du viriel dynamique	p	Conversion en monomère
R_h	Rayon hydrodynamique réel	Đ	Dispersité
		DP_n	Degré de polymérisation
R_{happ}	Rayon hydrodynamique apparent	Mn	Masse molaire moyenne en nombre
A(τ)	Amplitude de diffusion	EBIB	2-Bromoisobutyrate d'éthyle
K	Constante optique	Me₆TREN	Tris-[2-(diméthylamino)éthyle]amine
k_B	Constante de Boltzman	PMDETA	N,N,N',N'',N'''-pentaméthyl-diéthylène-triamine
Γ	Temps de relaxation	DMSO	Diméthylsulfoxyde
AF4	Asymetrical Flow Field-Flow Fractionation	DMPA	2,2-Diméthoxy-2-phénylacétophénone
x	Epaisseur échantillon paroi d'accumulation	THF	Tétrahydrofurane
C₀	Concentration relative au niveau de la paroi	TEA	Triéthylamine
U	Dérivée de la vitesse	PB	Polybutadiène
T	Température	POE	Poly(oxyde d'éthylène)
F	Force	PAHE	Poly(acrylate de 2-hydroxyéthyle)
l	Distance moyenne entre paroi et échantillon	ADMIE	Acrylate de diméthylmaléimidoéthyle
f	Friction	AHE	Acrylate de 2-hydroxyéthyle
PAME	Poly(acrylate de 2-méthacryloyloxyéthyle)	RMN ¹H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton

Liste des abréviations

DMAP	4-(<i>N,N</i> -diméthylamino)pyridine	ϕ	Fraction volumique
T_{am}	Température ambiante	C*	Concentration de recouvrement
PADMIE	poly(acrylate de diméthylmaléimidoéthyle)	C_p	Concentration de percolation
η_r	Viscosité relative	τ	Temps de relaxation
D_f	Dimension fractale	CMC	Concentration Micellaire Critique
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique	HLB	Balance Hydrophile/Lypophile

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Matériels et méthodes	5
I Matériels	5
I.1 Liste des produits chimiques et solvants utilisés	5
I.1.1 Produits commerciaux.....	5
I.1.2 Les produits synthétisés	6
I.1.3 Synthèse du 2-hydroxyéthyl diméthylmaleimide	6
I.1.4 Synthèse de l'acrylate de diméthylmaleimidoéthyle	7
I.1.5 Synthèse du 1-(1-ethoxyethoxy)-3-chloropropane.....	8
I.1.6 Synthèse du 1-(1-ethoxy)ethoxy-propyl-3-lithium	9
I.1.7 Synthèse du tris-[2-(diméthylamino) éthyl] amine (Me ₆ TREN).....	9
I.1.8 Synthèse des polybutadiènes	10
I.1.9 Synthèse des macroamorceurs à base de POE et de polybutadiène	11
I.1.10 Homopolymérisation de l'acrylate de diméthylmaléimidoéthyle (ADMIE) par SET-LRP	12
I.1.11 Synthèse des copolymères tribloc PAHE-POE-PAHE par SET-LRP	13
I.1.12 Synthèse de copolymères à bloc à base de polybutadiène	15
I.1.13 Photoréticulation du copolymère tribloc amphiphile à base de POE.	16
II Méthodes	17
II.1 Chromatographie d'exclusion stérique	17
II.2 Asymmetrical flow field-flow fractionation (AF4)	18
II.2.1 Généralités et principes	18
II.2.2 Spécificités de l'AF4	21
II.2.3 Analyse des copolymères triblocs réticulés par AF4.....	22
II.3 Spectroscopie de résonance magnétique du proton	23
II.4 Spectroscopie de fluorescence	23
II.5 Rhéologie	24
II.5.1 Régime permanent	24
II.5.2 Le régime dynamique	25
II.5.3 Appareils utilisés	26

II.6	Diffusion de rayonnement	26
II.6.1	Généralités et principes	26
II.6.2	Diffusion statique de la lumière	27
II.6.3	Diffusion dynamique de la lumière	30
II.6.4	Traitement des données de dynamique	32
II.6.5	Correction de l'intensité diffusée	33
II.6.6	Conclusion	34
Chapitre 2 : Synthèse des copolymères associatifs et des architectures macromoléculaires de types fleurs et hyperbranchées		37
I	Introduction.....	37
II	Etude bibliographique	39
II.1	Polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR)	39
II.1.1	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP).....	41
II.1.2	Polymérisation radicalaire vivante par transfert d'électron (SET-LRP)	43
II.2	PRDR de l'acrylate de 2-hydroxyéthyle (AHE) et synthèse de copolymères à blocs contenant l'AHE.....	45
II.3	PRDR de l'acrylate de diméthylmaléimidoéthyle	49
II.4	Synthèse d'architectures macromoléculaires complexes	50
II.4.1	Synthèse d'architectures complexes par réticulation de micelles de copolymères auto-associés	50
II.4.2	Synthèse des fleurs macromoléculaires.....	52
II.4.3	Synthèse des polymères hyperbranchés	53
III	Synthèse du copolymère tribloc associatif à base de polybutadiène	57
III.1	Stratégie de synthèse.....	57
III.2	Synthèse du polybutadiène monofonctionnel	58
III.3	Synthèse du polybutadiène difonctionnel	61
III.3.1	Synthèse de l'amorceur acétal d'alkyle lithium	61
III.3.2	Polymérisation du butadiène amorcée par l'acétal d'alkyle lithium	62
III.3.3	Déprotection de l'acétal	63
III.4	Synthèse des macroamorceurs mono et difonctionnels.....	65
III.4.1	Synthèse du macroamorceur monofonctionnel.....	65
III.4.2	Synthèse du macroamorceur difonctionnel.....	67

III.5	Synthèse de l'acrylate de diméthylmaléimidoéthyle	68
III.6	Homopolymérisation de l'acrylate de diméthylmaléimidoéthyle	69
III.7	Synthèse de copolymère à base de polybutadiène par SET-LRP	72
III.8	Synthèse du copolymère à base de polybutadiène par ATRP	75
IV	Synthèse de copolymères triblocs amphiphiles à base de poly(oxyde d'éthylène) par SET-LRP	77
IV.1	Stratégies de synthèse des copolymères triblocs amphiphiles.....	77
IV.2	Synthèse des macroamorceurs Br-POE ₂₇₀ -Br	79
IV.3	Synthèse du tribloc hydrophile PAHE ₇ - <i>b</i> -POE ₂₇₀ - <i>b</i> -PAHE ₇ à partir d'un macroamorceur de 12000g/mol.	80
IV.4	Synthèse du copolymère tribloc amphiphile PAME ₇ - <i>b</i> -POE ₂₇₀ - <i>b</i> -PAME ₇	84
V	Synthèse des fleurs macromoléculaires et des polymères hyperbranchés à partir des copolymères auto-assemblés.	86
V.1	Effet de la quantité de photo-amorceur sur l'efficacité de la réticulation du système.....	88
V.2	Elimination des fonctions méthacrylates résiduelles	92
VI	Conclusion :	93
Chapitre 3 : Caractérisation des polymères associatifs et des architectures macromoléculaires de type fleurs et hyperbranchées		95
I	Introduction.....	95
II	Bibliographie	96
II.1	Auto-association de copolymères à blocs amphiphiles	96
II.2	Caractérisation structurale par diffusion de la lumière des copolymères à base de POE	99
II.2.1	Copolymères diblocs.....	99
II.2.2	Copolymères triblocs	102
II.2.3	Polymères hyperbranchés	103
II.3	Propriétés rhéologiques des copolymères à base POE.....	104
II.3.1	Copolymères diblocs et étoiles	104
II.3.2	Copolymères triblocs	105
III	Résultats et discussions	107
III.1	Propriétés du copolymère PAME ₇ - <i>b</i> -POE ₂₇₀ - <i>b</i> -PAME ₇ avant photo-réticulation.	107
III.1.1	Détermination de la concentration micellaire critique (CMC).....	107

III.1.2	Etude de la structuration par diffusion de la lumière	109
III.1.3	Etude des propriétés dynamiques en rhéologie.....	112
III.2	Etude des propriétés des architectures obtenues après photoréticulation.....	114
III.2.1	Caractérisation par Asymetrical flow field-flow fractionation (AF4).....	115
III.2.2	Caractérisation des systèmes réticulés en milieu dilué et concentré par diffusion de la lumière	117
III.3	Caractérisation des fleurs macromoléculaires.....	122
III.4	Caractérisation des structures hyperbranchées macromoléculaires	127
IV	Conclusion.....	131
	Conclusion générale et perspectives.....	133
	Annexe	137
I	Synthèse du copolymère tribloc triple hydrophile PAHE- <i>b</i> -POE ₇₉₅ - <i>b</i> -PAHE à partir du macroamorceur de masse molaire 35000 g/mol.....	137
II	Conclusion.....	143
	Références bibliographiques	146

Introduction générale

Les architectures macromoléculaires sont nombreuses et variées ; les plus courantes étant les chaînes linéaires ou ramifiées. Leurs propriétés physico-chimiques sont bien connues et leurs applications nombreuses. Il n'existe, en revanche, que très peu de travaux rapportant la synthèse d'architectures plus complexes et originales telles que des polymères en "fleur" ou des polymères hyperbranchés ayant pour unité de base des "fleurs" macromoléculaires. De plus, leurs propriétés physico-chimiques n'ont jamais été étudiées et leur potentiel pour des applications innovantes jamais exploré. La problématique du travail décrit dans ce manuscrit est donc de synthétiser et d'étudier les propriétés physico-chimiques de ces architectures ramifiées originales qui présentent la particularité structurale de ne pas avoir de "bouts de chaînes" mais des "boucles". L'élaboration de ces structures macromoléculaires repose sur les propriétés d'auto-assemblage en solution de copolymères à blocs.

Les copolymères à bloc associatifs sont des macromolécules possédant au moins un bloc solvophobe, lié chimiquement à un bloc solvophile. Lorsqu'ils sont mis en solution dans un solvant sélectif, les blocs solvophobes s'associent au sein des microdomaines afin de minimiser la surface de contact avec le solvant. Cela conduit à la formation de micelles composées d'un cœur solvophobe entouré d'une couronne solvophile. Ces copolymères peuvent avoir différentes architectures. Dans ce travail nous nous intéresserons à des copolymères triblocs possédant des groupements solvophobes à chaque extrémité. Ces copolymères forment en solution, dans un solvant sélectif, des micelles de type « fleurs ». Lorsque la concentration augmente ces structures se connectent de plus en plus jusqu'à la formation de systèmes hyperbranchés. Ces architectures sont transitoires et une modification des conditions expérimentales (concentration, température, qualité du solvant, etc...) peut entraîner des modifications structurales importantes voire la destruction de l'auto-organisation. Cela rend donc difficile voire impossible l'isolation, la caractérisation et l'étude des propriétés de ces architectures dans différentes conditions (solution diluée, solution concentrée ou en masse).

Afin d'étudier ces architectures il est donc indispensable de les stabiliser. Plusieurs études ont montré qu'il était possible de stabiliser des systèmes micellaires par réticulation. Cette dernière peut être effectuée de différentes manières et à

différents endroits de la micelle, comme le cœur, la couronne ou au niveau de l'interface cœur-couronne.

L'objectif de ce travail était donc dans un premier temps d'utiliser les propriétés d'auto-association de copolymères à blocs pour synthétiser d'une part des architectures de type fleurs et d'autre part des polymères hyperbranchés par réticulation des cœurs des micelles formées en solution dans un solvant sélectif d'un des blocs.

Le second objectif était d'étudier les propriétés en solution et en fondu de ces architectures, par rhéologie et par diffusion de la lumière. Le premier questionnement auquel nous voulions répondre était de savoir s'il existait des différences de propriétés physico-chimiques entre les polymères en "fleurs" et les polymères en "étoile". La structure des ramifications (chaîne linéaire ou boucle) a-t-elle une influence sur les propriétés ? La deuxième problématique consistait à mettre en évidence les différences ou similitudes de comportement des polymères hyperbranchés synthétisés par voie "classique" et reportés dans la littérature et des polymères hyperbranchés obtenus par réticulation d'agrégats micellaires.

Pour ce faire, deux types de copolymères triblocs ont été envisagés :

- l'un à base de poly(oxyde d'éthylène); le poly(acrylate de méthacryloyloxyéthyle)-*b*-poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(acrylate de méthacryloyloxyéthyle) (PAME₇-*b*-POE₂₇₀-*b*-PAME₇) pour étudier les architectures en solution aqueuse.
- l'autre à base de polybutadiène; le poly(acrylate de diméthylmaléimidoéthyle)-*b*-polybutadiène-*b*-poly(acrylate de diméthylmaléimidoéthyle) PADMIE-*b*-PB-*b*-PADMIE, pour des études de ces architectures en fondu.

Ce manuscrit est organisé en quatre parties:

- Le premier chapitre présente les matériels, les techniques expérimentales et détaille les différentes synthèses mises en œuvre dans ce travail.
- Le deuxième chapitre porte essentiellement sur la synthèse des copolymères à blocs. Il est divisé en deux grandes parties: une partie bibliographique concernant la polymérisation radicalaire contrôlée par le cuivre au degré d'oxydation zéro, la polymérisation des différents monomères utilisés dans ce travail et l'état de l'art sur la synthèse des fleurs macromoléculaires et des polymères hyperbranchés. Cette partie a pour objectif de positionner la synthèse de ces objets telle que réalisée dans ce travail par rapport à la littérature et de justifier le choix des stratégies de synthèse

et des composés utilisés. La seconde partie présente et discute les résultats des synthèses des différents copolymères, ainsi que celles des fleurs et des polymères hyperbranchés.

- Le troisième chapitre se focalisera sur les propriétés physico-chimiques des fleurs et des polymères hyperbranchés. Il est également divisé en deux parties: une partie bibliographique portant sur l'étude de la structuration des copolymères associatifs en solution par diffusion de la lumière. Elle présente également de manière succincte la caractérisation des étoiles macromoléculaires et des polymères hyperbranchés par diffusion de la lumière et par rhéologie. La deuxième partie de ce chapitre est essentiellement consacrée aux résultats et aux discussions sur les caractérisations des fleurs et des polymères hyperbranchés synthétisés de manière originale par auto-assemblage et réticulation.

- Enfin la dernière partie de ce manuscrit est une annexe qui présente les résultats de différents tests effectués pour synthétiser un copolymère tribloc PAME-*b*-POE-*b*-PAME à partir d'un POE de masse molaire 35000 g/mol.

Chapitre 1 : Matériels et méthodes

I Matériels

I.1 Liste des produits chimiques et solvants utilisés

I.1.1 *Produits commerciaux*

I.1.1.a Solvants utilisés

Le cyclohexane (Fisher) et l'éther diéthylique (Aldrich, 99,5%) sont utilisés sans aucune purification, sauf dans certains cas (polymérisation anionique) où ils sont distillés puis séchés sur hydrure de calcium et stockés à température ambiante sous atmosphère inerte. Le tétrahydrofurane (THF, Aldrich, 99,9%) est séché sur hydrure de calcium, maintenu sous argon et utilisé immédiatement. Le dichlorométhane (Aldrich, 99%), le toluène (Fisher), l'acétate d'éthyle (Fisher), l'hexane (Aldrich, 97%), et le diméthylsulfoxyde (DMSO, Aldrich, 99,9%) sont utilisés sans purification particulière. Les solvants deutérés CDCl_3 , DMSO-d_6 et D_2O ont également été utilisés sans purification. L'eau est purifiée par un système MilliQ de Millipore.

I.1.1.b Réactifs utilisés

L'acrylate de 2-hydroxyéthyle (AHE, Aldrich, 96%) et le chlorure de méthacryloyle (Aldrich, 97%) ont été purifiés par distillation sous pression réduite¹ et stockés à -18°C . La $\text{N,N,N',N'',N'''}\text{-pentaméthyldiéthylenetriamine}$ (PMDETA, Aldrich, 99%) est distillé sous pression réduite et stockée à température ambiante. Les fils de cuivre (0) sont activés par traitement à l'acide sulfurique pendant 15 min, rincés à l'eau ultra pure et utilisés immédiatement.

Les autres réactifs sont utilisés sans purification préalable, tels que les α,ω -dihydroxy poly(oxyde d'éthylène) ($M_{w,\text{théo}} = 12000$ et 35000 g/mol), la triéthylamine (TEA, Aldrich, 99,5%), le bromure de 2-bromoisobutyryle (Acros, 98%), la 4-(diméthylamino)pyridine (DMAP, Acros, 99%), le bromure de cuivre (I) et (II) (Aldrich, 99,99%), le 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA, Aldrich, 99%), le bromoisobutyrate d'éthyle (EBIB, Aldrich, 98%), sec-butyllitium (Aldrich, 1,4M dans du cyclohexane), la tris(2-aminoéthyl)amine (TREN, Aldrich, 96%), le fil de lithium (Aldrich, diamètre 3,2 mm, 93+% dans une huile minérale contenant 1% de sodium (45 mg/cm de sodium), le 3-chloropropanol (Aldrich, 98%), le 1,3 butadiène (Aldrich,

99+%), l'oxyde d'éthylène (Aldrich, 99,5%), l'acide para-toluène sulfonique (APTS, Aldrich, $\geq 98,5\%$), l'éther de vinyl éthyle (Aldrich, 99%), l'éthanolamine (Fisher, 99%), l'anhydride-2,3-diméthylmaléimide (Aldrich, 98%), le chlorure d'acryloyle (Fisher, 96%), le pyrène (Aldrich 99%) l'acide formique (Aldrich, 96%), le formaldéhyde (Acros, 37%) et l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA, Acros, 99%).

Les membranes de dialyse Spectra/Por utilisées ont un diamètre de 34 mm et un seuil de coupure de 3500 g/mol, et la silice (Aldrich) a une taille de pores de 60 Å.

I.1.2 Les produits synthétisés

Le tris-[2-(diméthylamino) éthyle] amine (Me₆TREN), l'acrylate de diméthylmaléimidoéthyle (ADMIE) et l'acétal de lithium (amorceur de polymérisation anionique) ont été synthétisés selon des protocoles qui seront détaillés dans la suite de ce chapitre.

I.1.3 Synthèse du 2-hydroxyéthyl diméthylmaleimide

Le 2-hydroxyéthyl diméthylmaléimide a été synthétisé selon la procédure décrite par Gaitzsch et al². Dans un ballon de 1 L muni d'un barreau aimanté, l'anhydride 2,3-diméthylmaléique (25 g, 0,198 mol) est solubilisé dans 600 mL de toluène, puis l'éthanolamine (13,29 g, 0,218 mol) est rajoutée progressivement. Un Dean Stark est ensuite fixé sur le ballon, afin d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction car la réaction est réversible, le tout est porté à reflux pendant 2h30.

Après réaction le toluène est éliminé du milieu réactionnel à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis le milieu réactionnel est tiré sous vide pendant une nuit afin d'éliminer le toluène résiduel. Le 2-hydroxyéthyl diméthylmaléimide ainsi obtenu est purifié par chromatographie flash sur une colonne de silice avec un mélange hexane/acétate d'éthyle 50/50 %V/V comme éluant. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous vide, on obtient une huile incolore avec un rendement de 92%.

Le produit pur a été caractérisé par spectroscopie RMN ¹H :

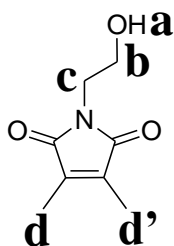


Figure 1 : Structure chimique du 2-hydroxyéthyl diméthylmaléimide.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,98 (s, 6H, H-**d**,**d'**), 2,3 (t, 1H, H-**a**), 3,6-4 (t, 4H, H-**b** et H-**c**).

I.1.4 Synthèse de l'acrylate de diméthylmaleimidoéthyle

La synthèse de l'acrylate de diméthylmaleimidoéthyle a également été décrite par Gaitzsch et al². Le 2-hydroxyéthyl diméthylmaléimide (10 g, 0,056 mol) est introduit dans un bicol de 1 L muni d'un barreau aimanté, d'une ampoule à addition, et d'un septum. Le ballon est ensuite dégazé par un flux d'argon, puis 500 mL de THF préalablement séché sur CaH_2 sont introduits dans le bicol à l'aide d'une canule et maintenus sous argon. La TEA (13,8 mL, 0,099 mol) est ensuite introduite dans le bicol à l'aide d'une seringue préalablement dégazée. Le chlorure d'acryloyle (6,43 g, 0,071 mol) en solution dans 10 mL de THF est introduit dans l'ampoule à addition puis ajouté goutte à goutte au milieu réactionnel à 40 °C, la réaction est arrêtée après 2h.

Le milieu réactionnel est alors filtré sur un fritté, pour éliminer les sels de triéthylammonium formés pendant la réaction. Le filtrat est concentré par évaporation du solvant, la solution est ensuite neutralisée par lavage avec une saumure basique (pH=12). La phase organique est extraite par décantation, puis séchée sur MgSO_4 . L'acrylate de diméthylmaleimidoéthyle est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice avec un mélange hexane/acétate d'éthyle 67/33 %v/v. On obtient une huile légèrement jaune, avec un rendement de 69%.

Le produit final a été essentiellement caractérisé par spectroscopie RMN ^1H dans du CDCl_3 .

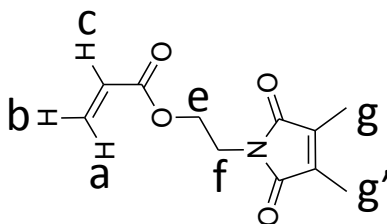


Figure 2 : Structure chimique de l'acrylate de diméthylmaléimidoéthyle.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,87 (s, 6H, H-**g,g'**), 3,81 (t, 2H, H-**f**), 4,29 (t, 2H, H-**e**), 5,8-6,5 (3H, H-**a** (5,8 ppm), H-**b** (6,05 ppm), H-**c** (6,4 ppm)).

I.1.5 Synthèse du 1-(1-éthoxyéthoxy)-3-chloropropane

Dans un erlen muni d'un barreau aimanté, on introduit 20 g (0,28 mol) d'éther de vinyl éthyle, 10 g (0,1 mol) de 3-chloropropanol, 130 mg de catalyseur (APTS) et 60 mL de toluène. L'erlen est en suite maintenu sous agitation, dans de la glace jusqu'à réaction totale. La cinétique de réaction est suivie par spectroscopie RMN ^1H , la réaction est totale au bout de 1h30.

Après réaction, le milieu réactionnel est concentré par évaporation, puis dilué à nouveau dans du dichlorométhane. Cette phase organique est lavée trois fois avec une solution basique (pH= 8-9) afin de neutraliser la phase organique. La phase organique est ensuite récupérée par décantation. Le dichlorométhane est finalement éliminé du milieu par évaporation, le 1-(1-éthoxy)éthoxy-3-chloropropane (l'acétal chloré) ainsi obtenu est séché sur CaH_2 , afin d'éliminer les traces d'eau, puis filtré. Le produit final est purifié par cryodistillation, on obtient une huile de couleur jaune.

L'acétal chloré est caractérisé par spectroscopie RMN ^1H dans du CDCl_3 .

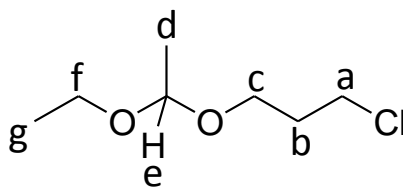


Figure 3 : Structure chimique du 1-(1-éthoxyéthoxy)-3-chloropropane

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 1,14 (t, 3H, H-**g**), 1,24 (d, 3H, H-**d**), 1,95 (t, 2H, H-**b**), 3,2-3,8 (4H, 2H-**a** et 2H-**c**).

I.1.6 Synthèse du 1-(1-éthoxy)éthoxy-propyl-3-lithium

Dans une boîte à gant sous vide le lithium est aplati afin d'augmenter la surface de contact, puis introduit dans une ampoule à addition munie d'un barreau aimanté, celle-ci est ensuite maintenue sous vide. Le lithium contenu dans l'ampoule à addition est lavé, en fixant sur cette ampoule un fritté, et une autre ampoule à addition contenant de l'éther diéthylique anhydre. Après lavage du lithium l'éther de lavage est remplacé par de l'éther propre (12mL).

On prélève ensuite sous argon 200 μL ($1,14 \times 10^{-3}$ mol) de la solution d'acétal chloré synthétisé précédemment à l'aide d'une seringue, que l'on introduit toujours sous argon dans l'ampoule à addition contenant le lithium et l'éther diéthylique. Le milieu réactionnel est maintenu à -15°C pendant 17h à l'aide d'un bain thermostaté. Après 17h, le milieu réactionnel *devient légèrement blanc* signe de la formation du chlorure de lithium. On obtient à la fin de la réaction une solution de 1-(1-éthoxy)éthoxy-propyl-3-lithium, qui sera utilisé par la suite comme amorceur de polymérisation anionique.

Après réaction la solution d'acétal de lithium obtenue est purifiée uniquement par filtration sous atmosphère inerte, pour éliminer les sels de LiCl formés pendant la réaction.

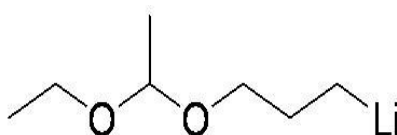


Figure 4 : Structure chimique du 1-(1-éthoxy)éthoxy-propyl-3-lithium

L'acétal de lithium n'a pas été caractérisé de peur de le détériorer car il nécessite d'être maintenu sous atmosphère inerte.

I.1.7 Synthèse du tris-[2-(diméthylamino) éthyl] amine (Me₆TREN)

La Me₆-TREN est synthétisée selon la procédure décrite par Queffelec et al³. Dans un ballon de 250 mL muni d'une ampoule à addition et d'un agitateur magnétique, le formaldéhyde (30 g) et l'acide formique (30 g) sont mélangés. Le tris(2-aminoéthyl)amine (Tren ; 5 g ; 0,034 mmol) en solution dans l'eau (7 g) est introduit dans l'ampoule à addition et est ajouté goutte à goutte tout en maintenant

une température de solution à 0°C à l'aide d'un bain eau/glace. La solution est chauffée sous reflux à 95°C pendant une nuit.

1.1.7.a Purification

Après refroidissement du milieu réactionnel à température ambiante, le pH de la solution est amené à 14 par addition de 100 mL de soude à 0,1 M. Ensuite, l'amine est extraite à l'éther diéthylique puis la phase organique est séchée sur MgSO_4 , filtrée et concentrée. Le produit obtenu est distillé sous pression réduite pour donner une huile incolore (rendement = 60%). La $\text{Me}_6\text{-TREN}$ sera utilisée comme ligand lors des copolymérisations.

1.1.7.b Caractérisation

Le produit final obtenu est caractérisé par spectroscopie RMN¹H dans du CDCl_3 .

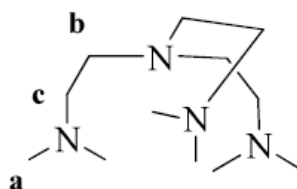


Figure 5 : Structure chimique du Me_6TREN .

RMN ¹H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 2,15 (d, 18H, H-a) ; 2,35 (t, 6H, H-b) ; 2,55 (t, 6H, H-c).

1.1.8 Synthèse des polybutadiènes

1.1.8.a Synthèse du polybutadiène monofonctionnel

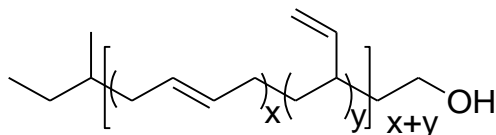


Figure 6 : Structure chimique du polybutadiène monofonctionnel

Dans une burette d'addition préalablement séchée par flammage sous vide dynamique, on récupère 32 mL de butadiène par condensation à l'aide d'un bain éthanol/azote liquide. Le butadiène est ensuite introduit dans un ballon de 500 mL sec muni d'un barreau aimanté, on ajoute 300 mL de cyclohexane anhydre. La réaction est amorcée par ajout du sec-butyllithium (1,1 mL, $1,52 \times 10^{-3}$ mol) en solution dans 12 mL d'éther diéthylique, la polymérisation est effectuée à température ambiante et la cinétique de polymérisation est suivie par spectroscopie RMN ^1H . Après conversion totale du monomère la réaction est arrêtée par ajout d'une petite quantité d'oxyde d'éthylène. Le milieu réactionnel est concentré puis précipité dans le méthanol. Le polybutadiène obtenu est blanc et collant.

1.1.8.b Synthèse du polybutadiène difonctionnel

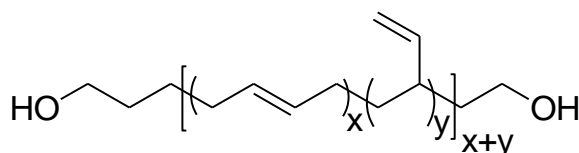


Figure 7 : Structure chimique du polybutadiène hydroxytélechélifique

Le mode opératoire pour la polymérisation du butadiène (32 mL, 0.364 mol) est le même que pour la synthèse du polybutadiène monofonctionnel, sauf qu'ici la polymérisation est amorcée par ajout (190 μL , $1,14 \times 10^{-3}$ mol) de la solution d'acétal de lithium synthétisé précédemment.

La déprotection de la fonction alcool protégée par l'acétal se fait en solubilisant le polybutadiène dans du dichlorométhane anhydre. Ensuite on rajoute quelques mL d'une solution à pH=4 d'un mélange HCl/éthylène glycol, la cinétique de déprotection est suivie par spectroscopie RMN ^1H . Si besoin, quelques mL supplémentaires de solution à pH=4 de HCl/éthylène glycol sont ajoutés.

1.1.9 Synthèse des macroamorceurs à base de POE et de polybutadiène

Le mode opératoire pour la synthèse des macroamorceurs à partir de POE et de polybutadiène est identique.

Le polymère est dissous dans le toluène (dans un rapport polymère/solvant 1/10), la TEA (3 éq. par fonction alcool) et la DMAP (0,05 éq. par fonction alcool) sont

ajoutées. La solution est dégazée par bullage à l'argon pendant 15 minutes. Le bromure de 2-bromoisobutyryle (3 éq par fonction alcool) dilué dans 50 mL de toluène est ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel sous agitation. La réaction se déroule à 35°C pendant 5h. La solution est filtrée afin d'éliminer le sel de triéthylammonium, le filtrat est ensuite concentré sous pression réduite. Le polymère obtenu est purifié par dialyse contre l'eau puis lyophilisé.

Macroamorceur à base de POE :

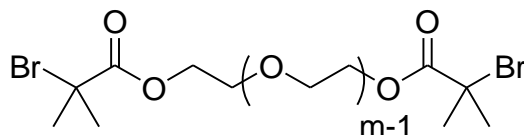


Figure 8 : Structure chimique du macroamorceur difonctionnel à base de POE

Macroamorceurs à base de polybutadiène :

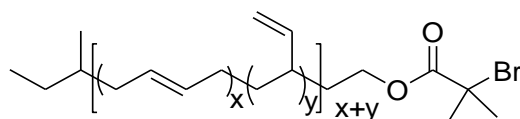


Figure 9 : Structure chimique du macroamorceur monofonctionnel à base de polybutadiène

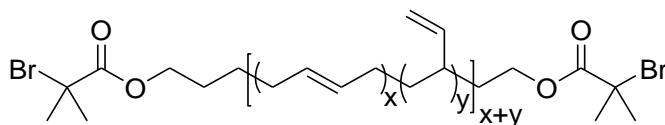


Figure 10 : Structure chimique du macroamorceur difonctionnel à base de polybutadiène

1.1.10 Homopolymérisation de l'acrylate de diméthylmaléimidoéthyle (ADMIE) par SET-LRP

L'ADMIE (2,515 g, 1,12 mmol, 16 éq), l'EBIB (142,1 mg, 0,4 mmol, 1 éq), CuBr₂ (7,9mg, 0,035 mmol, 0,05 éq), et 3,5 cm de fil de cuivre(0) préalablement activé pendant 15 min dans l'acide sulfurique sont introduits dans un ballon. On ajoute ensuite 2 mL de DMSO dans le ballon, puis le ballon est dégazé pendant 15 min par bullage à l'argon. La polymérisation est amorcée par ajout d'une solution de Me₆TREN (65,5 mg, 0,28 mmol, 0,4 éq) dans 0,5 mL de DMSO préalablement dégazée 5 min par bullage à l'argon. La cinétique de polymérisation est suivie par spectroscopie RMN ¹H dans le CDCl₃, la réaction est arrêtée au bout de 110 min à

63% de conversion en retirant les morceaux de cuivre. Le milieu réactionnel est dilué dans du dichlorométhane, puis lavé à l'aide d'une solution d'EDTA/NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO_4 , filtrée, concentrée, puis précipitée dans l'éther diéthylique à froid. Le polymère obtenu est sous forme de cristaux blancs.

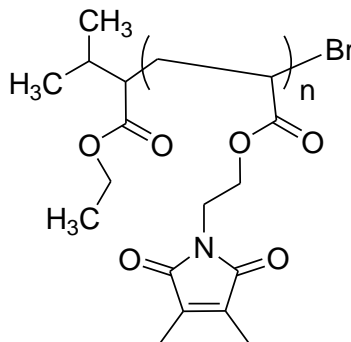


Figure 11 : Structure chimique du poly(diméthylmaléimidoéthyle acrylate).

Les conditions expérimentales utilisées pour l'homopolymérisation de l'acrylate de diméthylmaléimidoéthyle sont :

$[\text{ADMIE}]_0/[\text{EBIB}]_0/[\text{Me}_6\text{TREN}]_0/[\text{CuBr}_2]_0 = 16/1/0,4/0,05$, $\text{Cu}(0) = 3,5$ cm, dans le DMSO à 30°C .

1.1.11 Synthèse des copolymères tribloc PAHE-POE-PAHE par SET-LRP

1.1.11.a Synthèse d'un copolymère tribloc PAHE-b-POE-b-PAHE à partir d'un macroamorceur de 12000 g/mol

1,336 g de AHE (11,5 mmol, 7 éq), 0,037 g de CuBr_2 (0,165 mmol, 0,1 éq), 10 g de Br-POE-Br (1,63 mmol, 1 éq), et 19 mL de DMSO sont introduits dans un ballon muni d'un barreau terre rare. Le polymère est solubilisé par chauffage à 40°C . Une fois le polymère dissous, le cuivre métallique coupé en morceaux (8 morceaux de 1 cm, diamètre = 1,3 mm) et préalablement activé est ajouté dans le ballon. La solution est dégazée par bullage à l'argon pendant 20 minutes. Pendant ce temps, une solution de 0,076 g (0,329 mmol, 0,2 éq) de $\text{Me}_6\text{-TREN}$ et de 1 mL de DMSO est dégazée. Cette solution est ensuite ajoutée dans le milieu réactionnel ($t = 0$). La cinétique de polymérisation est suivie par spectroscopie RMN ^1H dans le DMSO-d_6 . La réaction est arrêtée au bout de 6h30 avant d'atteindre la conversion totale en monomère (typiquement, 96% de conversion). À la fin de la réaction, le milieu réactionnel est dilué avec un peu de dichlorométhane, puis précipité dans l'éther diéthylique. Le polymère est récupéré par filtration puis séché toute la nuit à l'air sous la hotte.

Les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse du copolymère tribloc PHAE-*b*-POE-*b*-PAHE à partir d'un macroamorceur de 12000g/mol sont :

[AHE]₀ / [Br-POE-Br]₀ / [Me₆-TREN]₀ / [CuBr₂]₀ : 7 / 1 / 0,2 / 0,1 dans le DMSO à 35°C. Ici le rapport présenté correspond à un seul bloc PAHE, les quantités de produit correspondant ont été multipliées par deux afin d'avoir un degré de polymérisation de 7 à chaque extrémité.

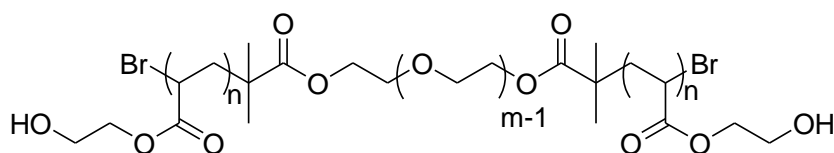


Figure 12 : Structure chimique du poly(acrylate de 2-hydroxyéthyle)-*b*-poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(acrylate de 2-hydroxyéthyle) (PAHE-*b*-POE-*b*-PAHE).

I.1.11.b Synthèse d'un copolymère tribloc PAHE-*b*-POE-PAHE à partir d'un macroamorceur de 35000g/mol

Pour la synthèse à partir d'un macroamorceur de 35000g/mol, les tests ont été effectués dans le DMSO et dans l'eau. Le mode opératoire est le même que pour la synthèse à partir d'un macroamorceur de 12000g/mol, sauf l'étape de dégazage, dans l'eau qui est réalisée par des cycles vide-argon.

Pour la récupération du copolymère pour les tests effectués dans l'eau, le milieu réactionnel est lyophilisé, puis le copolymère est dilué dans le dichlorométhane puis précipité dans l'éther diéthylique.

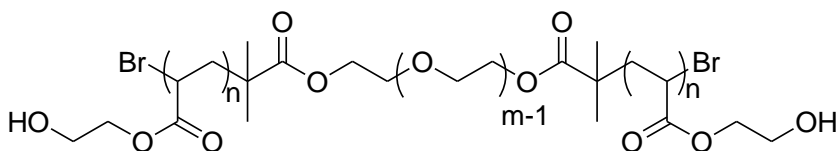


Figure 13 : Structure chimique du poly(acrylate de 2-hydroxyéthyle)-*b*-poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(acrylate de 2-hydroxyéthyle) (PAHE-*b*-POE-*b*-PAHE).

I.1.11.c Synthèse du copolymère tribloc amphiphile à base de POE

12 g (0,985 mmol, 14 éq /OH) de copolymère PAHE-*b*-POE-*b*-PAHE, 0,169 g (1,38 mmol, 1,4 éq/OH) de DMAP et 4,598g (45,5 mmol, 46 éq/OH) de TEA sont dissous dans 150 mL de toluène à 35°C. La solution est dégazée par bullage d'argon pendant 30 minutes. 4,327 g (41,4 mol, 42 éq/OH) de chlorure de méthacryloyle dissous dans 20mL de toluène sont additionnés goutte à goutte dans le milieu réactionnel sous agitation. Le milieu est agité pendant 1h à 35°C. La solution est

ensuite filtrée puis concentrée. Le polymère est précipité dans l'éther diéthylique, récupéré par filtration et séché sous vide.

Les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse du copolymère tribloc PAME-*b*-POE-*b*-PAME à partir d'un macroamorceur de 12000 g/mol sont :

$[\text{OH}]_0 / [\text{chlorure de méthacryloyle}]_0 / [\text{TEA}]_0 / [\text{DMAP}]_0$: 1 / 3 / 3,3 / 0,1 dans le toluène à 35°C.

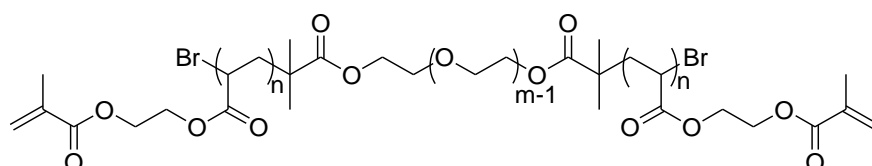


Figure 14 : Structure chimique du poly(acrylate de méthacryloyloxyéthyle)-*b*-poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(acrylate de méthacryloyloxyéthyle) (PAME-*b*-POE-*b*-PAME).

I.1.12 Synthèse de copolymères à bloc à base de polybutadiène

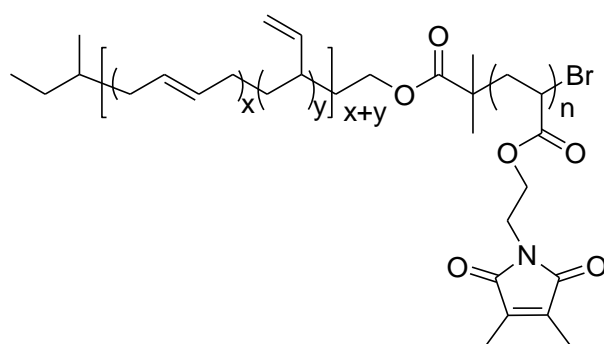


Figure 15 : Structure chimique du polybutadiène-*b*-poly(acrylate diméthylemaléimidoéthyle) (PB-*b*-PADMIE).

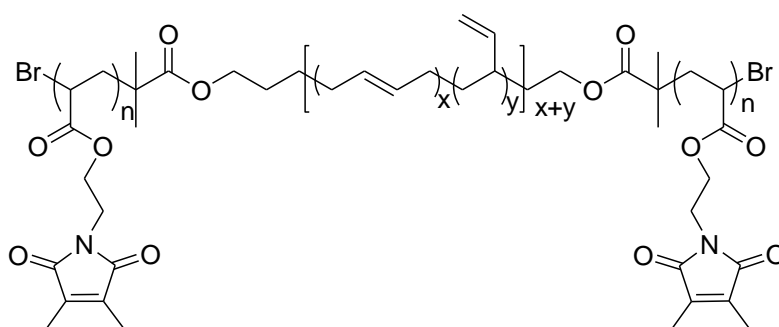


Figure 16 : Structure chimique du poly(acrylate de diméthylemaléimidoéthyle)-*b*-polybutadiène-*b*-poly(acrylate de diméthylemaléimidoéthyle) (PADMIE-*b*-PB-*b*-PADMIE).

1.1.12.a Synthèse par SET-LRP

L'ADMIE, le macroamorceur, le CuBr₂ et le fil de cuivre(0) préalablement activé pendant 15 min dans l'acide sulfurique sont introduits dans un ballon. On ajoute ensuite un volume du mélange toluène/DMSO (86/14) dans le ballon, puis on dégaze pendant 20 min par bullage à l'argon. La polymérisation est amorcée par ajout d'une solution de ligand dans le mélange toluène/DMSO (86/14) préalablement dégazée 5 min par bullage à l'argon. La cinétique de polymérisation est suivie par spectroscopie RMN ¹H dans le CDCl₃, après réaction le milieu réactionnel est dilué dans du dichlorométhane, puis lavé à l'aide d'une solution d'EDTA/NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée, concentrée, puis précipitée dans le méthanol.

1.1.12.b Synthèse par ATRP

0,412g de ADMIE (0,412g, 1,85 mmol), 0,8g de macroamorceur (0,8 g, 6,15 mmol), le CuBr₂ ($6,15 \times 10^{-3}$ mmol, 0,1 éq), le CuBr ($9,22 \times 10^{-2}$, 1,5 éq) et 2 mL de toluène sont introduits dans un ballon. On ajoute ensuite le toluène puis le ballon est dégazé pendant 20 min par bullage à l'argon. La polymérisation est amorcée par ajout d'une solution de 1 mL de Me6TREN ($2,27 \times 10^{-3}$ g, $9,84 \times 10^{-2}$ mmol, 1,5 éq) dans le toluène préalablement dégazé 5 min par bullage à l'argon. La cinétique de polymérisation est suivie par spectroscopie RMN ¹H dans le CDCl₃, après réaction le milieu réactionnel est dilué dans du dichlorométhane, puis lavé à l'aide d'une solution d'EDTA/NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée, concentrée, puis précipitée dans le méthanol.

1.1.13 Photoréticulation du copolymère tribloc amphiphile à base de POE.

500 µL d'une solution de photo-amorceur (DMPA) dissous dans le THF sont déposés dans un flacon puis le THF est évaporé afin d'obtenir un film de photo-amorceur. Une solution aqueuse contenant 2,5 g de copolymère PAME-*b*-POE-*b*-PAME est ajoutée. La solution est agitée pendant 12 h puis dégazée. La solution est ensuite irradiée pendant 90 secondes avec une lampe UV (Dymax Bluewave200, λ_{\max} = 365 nm) avec une intensité de 250 mW/cm². Le volume des solutions irradiées ici vari de 150 mL à 25000 mL. On ajuste le volume de la solution initiale de DMPA de manière à contrôler le rapport molaire [DMPA]/[micelle] qui a été varié de 5 à 100. En pratique, la majorité des résultats présentés a été obtenue avec un rapport [DMPA]/[micelle]=20, ce qui correspond à une concentration de la solution de DMPA dans le THF égale à 0,25 mol/L pour 2,5g de PAME₇-*b*-POE₂₇₀-*b*-PAME₇.

Après photoréticulation du copolymère en solution (de 0,3 à 2,5 L en fonction de la concentration) à une concentration donnée. Une série de solutions allant du régime dilué au régime concentré est ensuite préparée. Pour cela une partie de la solution est diluée, et l'autre est concentrée. La concentration des solutions se fait en deux étapes, une première étape consiste à préparer des solutions de viscosité intermédiaire par évaporation de l'eau à l'aide d'un évaporateur rotatif. Une partie de ces solutions est ensuite introduite dans plusieurs vials, et évaporée à nouveau sous vide (sans chauffer) afin d'obtenir les solutions de concentrations les plus élevées (semi-diluées). Les différentes concentrations en semi dilué ont été déterminées par pesée. Cela permet d'étudier les structures obtenues sur une gamme de concentration s'étendant du régime dilué au régime semi-dilué.

II Méthodes

II.1 Chromatographie d'exclusion stérique

Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique dans l'eau des copolymères à base de POE ont été réalisées à température ambiante sur un appareil équipé d'un triple détection UV/RD avec un détecteur UV2000 de chez Spectra Physics travaillant à 280nm, et un réfractomètre différentiel Shodex RI71 pour mesurer la concentration et d'un détecteur diffusion de la lumière multi-angle TREOS de chez Wyatt pour mesurer la masse molaire absolue. Les polymères sont analysés sur une colonne Tosho TSK-gel G5000 PW (60cm x 0,75cm), protégée par une pré-colonne Dupont Zorbax Bio Series GF 450 (25cm x 0,94cm). Les polymères ont été élués avec une solution de NaNO_3 à 0,1 M, à un débit de 1 mL.min⁻¹, et 200 ppm de NaN_3 ont été ajoutés pour éviter la présence de bactéries. Le volume injecté est de 100 μL . L'incrément d'indice de réfraction dn/dc du copolymère tribloc dans l'eau a été estimé à 0,13 mL.g⁻¹ (dn/dc du POE dans l'eau)

Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique dans le THF quant à elles ont été réalisées sur un appareil équipé d'un détecteur RI (RID10A de chez Shimadzu), et d'un détecteur LS (miniDAWN TREOS de chez Wyatt) mesurant à trois angles (49°, 90°, 131°) et à une longueur d'onde de 658 nm. Les mesures sont effectuées à température ambiante avec un débit de 1 mL.min⁻¹. Les polymères ont généralement été mesurés à une concentration de 5 mg.mL⁻¹ dans le THF après filtration sur un filtre de porosité 0,2 μm . Les séparations ont été effectuées sur une précolonne (PLgel 5 μm , 50 x 7.5 mm) reliée à deux colonnes PL mixed D columns (5 μm , 300 x 7.5mm). Les masses molaires moyennes (en nombre M_n et en masse M_w)

et la dispersité ($\bar{D} = M_w/M_n$) ont été déterminées d'après le signal de diffusion de la lumière et la mesure de la concentration par réfractométrie différentielle. L'incrément d'indice de réfraction dn/dC du copolymère dans THF a été considéré égal à 0.066 mL.g⁻¹ (ce qui équivaut à celui du POE dans le THF).

II.2 Asymmetrical flow field-flow fractionation (AF4)

Le fractionnement d'écoulement sous champ (FFF) est une technique séparative au même titre que la chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Elle est basée sur l'application d'un gradient de force perpendiculaire au sens normal de l'écoulement, contrairement à la SEC elle n'utilise pas de colonne. Cette technique permet donc d'éviter les problèmes d'interaction du soluté avec la colonne observés en SEC.

Il existe plusieurs variantes de la FFF⁴ qui sont fonctions de la nature de la force mise en jeu pour la séparation. Parmi ces différentes variantes on peut citer, la FFF par sédimentation où la gravité opère, la FFF thermique et électrique la flow FFF (application d'un flux perpendiculaire à l'écoulement normal), et l'asymmetrical flow FFF. Cette dernière sera présentée plus en détail dans la suite de cette partie, car seule cette technique a été utilisée dans ce travail.

II.2.1 Généralités et principes

Le principe de fonctionnement est globalement le même pour toutes les techniques de FFF. La séparation s'effectue dans un canal d'environ 50 cm de long, sur plus ou moins 2 cm de large, avec une hauteur comprise entre 50 et 500 μm . Lorsque l'éluant est introduit dans ce canal à l'aide d'une pompe, il génère un écoulement laminaire qui entraîne le soluté à analyser vers la sortie du canal et vers les détecteurs. Une force perpendiculaire à l'écoulement laminaire est appliquée, forçant ainsi les particules constituant le soluté à se déposer sur une des parois appelée paroi d'accumulation. Cela conduit alors à une distribution des particules sur différentes hauteurs du canal, celles qui seront proches de la paroi d'accumulation (X) seront positionnées là où la vitesse de l'écoulement laminaire est la plus faible. Tandis que celles qui seront proches du milieu du canal (Y) seront entraînées plus efficacement par l'écoulement laminaire, comme représenté sur la figure 17.

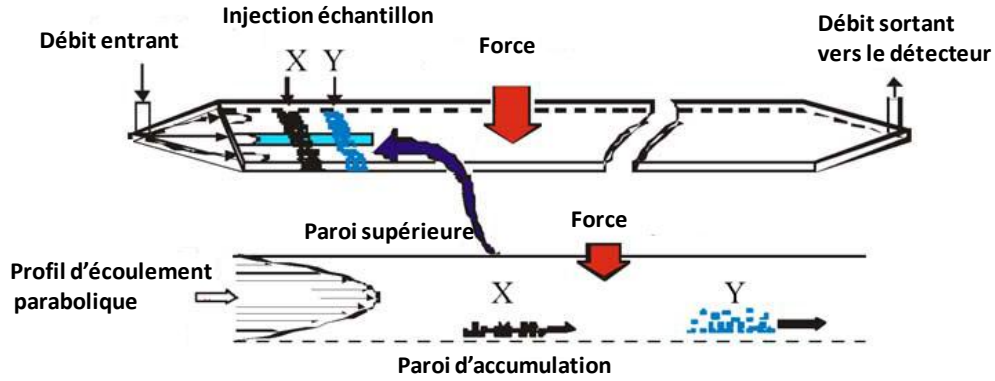


Figure 17: Schéma représentant le principe de séparation par FFF de deux composés X et Y à travers un profil d'écoulement parabolique dans un canal. Schéma adapté de la référence 4.

Du fait de leur coefficient de diffusion D élevé, les petites particules (fraction Y) sont positionnées plus haut au niveau du canal, où la vitesse de l'écoulement laminaire est la plus élevée. Elles sont donc éluées plus rapidement que les particules les plus grandes, contrairement à la SEC.

La force appliquée étant opposée au processus de diffusion des particules, la concentration entre les plaques peut s'écrire sous la forme d'une exponentielle :

$$c = c_0 \exp\left(\frac{-x|U|}{D}\right) \quad \text{Eq 1}$$

avec x l'épaisseur qui sépare l'échantillon de la paroi d'accumulation, c_0 la concentration relative au niveau de la paroi d'accumulation, U la dérivée de la vitesse. Le coefficient de diffusion D peut être relié à la friction f par la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{f} \quad \text{Eq 2}$$

avec k_B constante de Boltzmann, et T la température.

La dérivée de la vitesse U est reliée à la force F exercée sur l'échantillon par la relation :

$$U = \frac{F}{f} \quad \text{Eq 3}$$

La distance moyenne entre la paroi et l'échantillon est obtenue par :

$$l = \frac{D}{|U|} \quad \text{Eq 4}$$

En combinant les équations 2 et 3 dans l'équation 4 on obtient:

$$l = \frac{k_B T}{F} \quad \text{Eq 5}$$

L'équation 5 montre que lorsqu'une force importante est appliquée, les particules seront proches de la paroi d'accumulation. Pour assurer une séparation optimale la valeur de l peut être ajustée en modulant la force appliquée, pour cela il faut que la hauteur du canal w soit beaucoup plus grande que l . L'équation 5 permet de définir une grandeur sans dimension ξ donnée par :

$$\xi = \frac{t_0}{t_r} = \frac{V_0}{V_r} = \frac{l}{w} = \frac{k_B T}{F w} \quad \text{Eq 6}$$

t_0 , V_0 , t_r , et V_r représentent respectivement les temps et les volumes d'élution des particules non retenues et retenues. On constate également sur l'équation 6 que le temps de rétention est proportionnel à la force appliquée, cela signifie que le temps de rétention peut être réglé à souhait. Connaissant V_c (volume du canal), V_0 , t_0 , et t_r , et en faisant l'hypothèse d'un rapport de rétention $R=6\xi$, le coefficient de diffusion peut être directement obtenu par :

$$D = \frac{t_0 V_c w^2}{6 t_r V_0} \quad \text{Eq 7}$$

et le diamètre des particules peut être obtenue à l'aide de la relation de Stokes-Einstein :

$$D_h = \frac{2 k_B T V_0}{\pi \eta V_c w^2 t_0} t_r \quad \text{Eq 8}$$

avec η la viscosité du solvant.

II.2.2 Spécificités de l'AF4

L'AF4 se distingue des autres techniques de FFF non seulement par la nature de la force appliquée, mais aussi par sa mise en œuvre expérimentale. La phase stationnaire est constituée de deux plaques dont une seule est perméable, d'où le terme « Asymétrique ». La plaque inférieure (paroi d'accumulation) est poreuse, elle laisse passer une partie du solvant générant ainsi un deuxième écoulement perpendiculaire à l'écoulement laminaire. Ce deuxième écoulement constitue la force nécessaire au fractionnement de l'échantillon. La plaque inférieure est recouverte d'une membrane d'ultrafiltration afin de prévenir le passage des particules à travers la plaque poreuse. La plaque supérieure quant à elle est imperméable, elle est généralement transparente à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA, plexiglas). Elle permet donc de visualiser ce qui se passe à l'intérieur du canal, et d'intervenir si nécessaire.

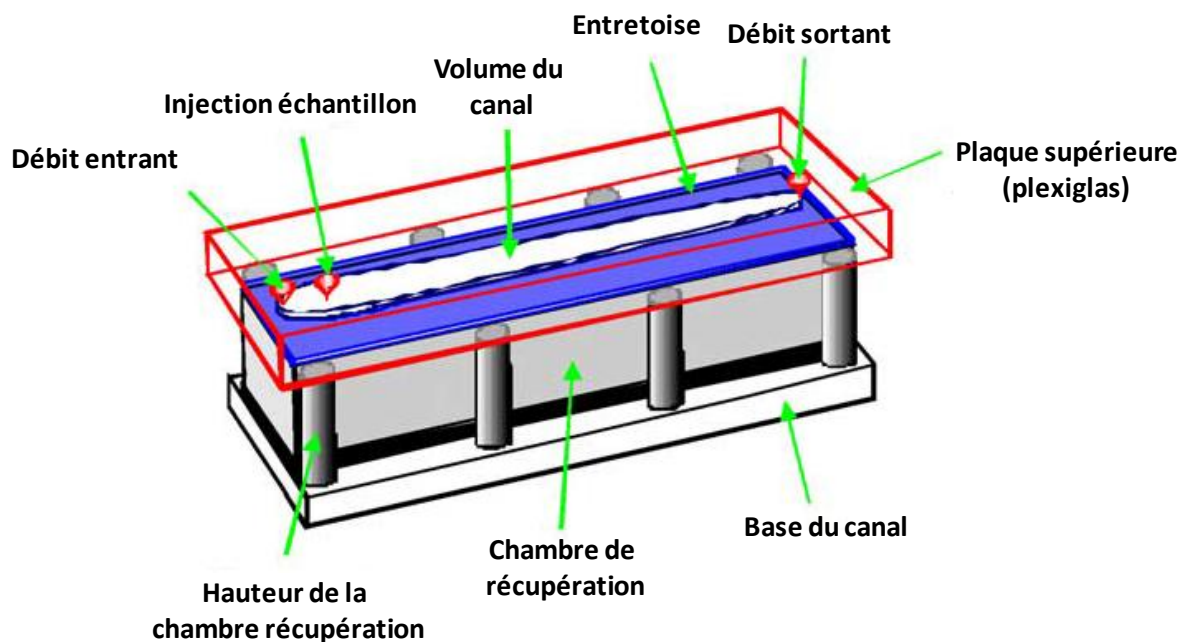


Figure 18: Représentation schématique d'un canal AF4 assemblé. Schéma adapté de la référence 4.

Contrairement aux autres techniques de FFF, en AF4 la force ne peut être contrôlée indépendamment de l'écoulement laminaire. Une étape de refocalisation et d'équilibre de l'échantillon est donc nécessaire, afin de réduire l'élargissement du signal. Pour cela un courant inverse au sens de l'éluant provenant de la sortie du débit est appliqué simultanément à l'écoulement laminaire. Ainsi les particules en

solution sont regroupées en un point prédéfini, à proximité de l'injecteur. Les particules sont ainsi regroupées sur un domaine plus étroit, et réparties sur la hauteur en fonction de leurs densités comme représenté sur la figure 19.

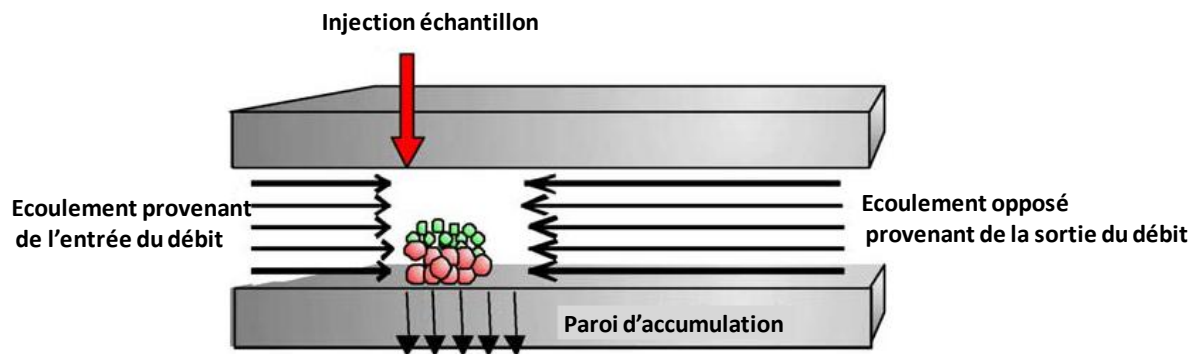


Figure 19: Représentation schématique des particules après l'étape de refocalisation/équilibre. Schéma adapté de la référence 4.

II.2.3 Analyse des copolymères triblocs réticulés par AF4

Des analyses AF4 ont été effectuées au Leibniz-Institut für Polymerforschung à Desden (Allemagne) afin de déterminer les masses molaires moyennes en masse et les tailles des différentes espèces présentes dans les solutions de copolymère tribloc réticulé à 1, 4, 8 et 12 g/L. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'un système Eclipse 3 (Wyatt Technology Europe, Germany). L'entretoise du canal utilisé est à base poly(tetrafluoroéthylène) (PTFE), avec une épaisseur de 350 μm , et les dimensions du canal sont de 26,5 cm de long, pour 0,6 cm de large (LC350 m).

La membrane utilisée au niveau de la paroi d'accumulation est constituée de cellulose régénérée, avec un seuil de coupure de 12kDa (Superon GmbH, DE). Le débit est contrôlé à l'aide d'une pompe Agilent Technologies 1200 series isocratic, équipée d'un dégazeur. Le système de détection est constitué d'un détecteur diffusion de la lumière multi angles (DAWN EOS de Wyatt Technology Europe, Germany) opérant à 690 nm, et d'un réfractomètre différentiel (Optilab® T-rEX™ de Wyatt Technologies Europe, Germany) mesurant à 620 nm. Toutes les injections ont été effectuées à l'aide d'un passeur automatique (1200 series, Agilent Technologies Deutschland GmbH). Le débit du canal est maintenu à 1,0 mL/min. Les échantillons ont été injectés pendant l'étape de refocalisation/équilibre à 0,2 mL/min pendant 2 min. Le débit de focalisation (F_f) a été réglé à 3 mL/min pendant 3 min. Pour tous les échantillons, le volume injecté est de 100 μL , avec une concentration entre 1 et 1,5 g/L. A partir de l'écoulement transversal, l'étape d'élution d'une durée de 30 min, avec

une décroissance linéaire du gradient jusqu'à 0 mL/min varie pour toutes les fractions (R1: $F_{x,start}$ = 1.5 mL/min; R4: $F_{x,start}$ = 1.0 mL/min; R8: $F_{x,start}$ = 0.5 mL/min; et R12: $F_{x,start}$ = 0.3 mL/min;). La collecte et le traitement des données de détection ont été réalisés par le logiciel Astra, version 5.3.4.20 (Wyatt Technology, USA). Les grands et les petits angles du détecteur de diffusion de la lumière ont été négligés.

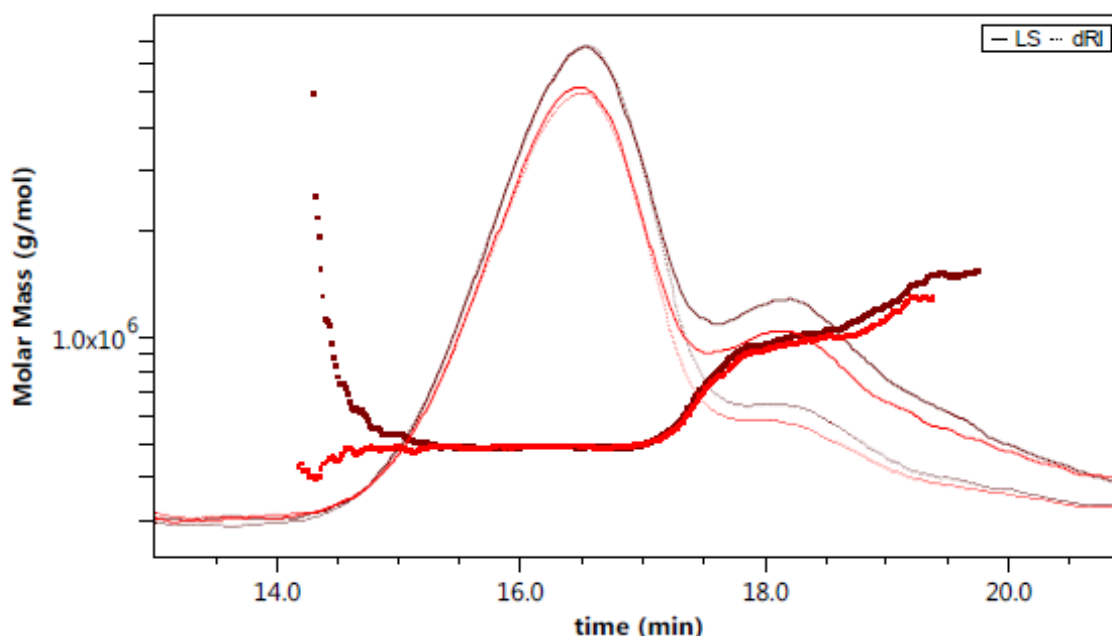


Figure 20: Exemple de fractogramme obtenu pour la solution de copolymère réticulée à 1 g/L. Deux injections différentes sont superposées pour s'assurer de la reproductibilité des mesures. Les traces en traits pleins et pointillés sont les réponses respectives du détecteur diffusion de la lumière et du réflectomètre différentiel. Les points correspondent au calcul de la masse molaire de chaque fraction, les bornes d'intégration des pics ont une influence importante sur les résultats.

II.3 Spectroscopie de résonance magnétique du proton

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ont été enregistrés sur un appareil Brüker Avance 400 MHz. La sonde utilisée est la BBFO+ 400 SB 5mm. Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en parties par million (ppm) par rapport au singulet du tétraméthylsilane (TMS), utilisé comme référence interne. Le logiciel MestReC est utilisé pour le traitement des données.

II.4 Spectroscopie de fluorescence

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés sur un appareil Horiba Jobin-Yvon. Pour les mesures de fluorescence, 3 mL d'une solution micellaire sont placés dans une cuve de quartz de 1 cm. Les spectres d'émission, ont été enregistrés en

fixant la longueur d'onde d'excitation à 329 nm et les spectres d'excitation ont été enregistrés en utilisant la longueur d'onde d'émission à 371 nm. Les largeurs des fentes ont été fixées à 2 nm. Les spectres d'excitation sont enregistrés entre 300 et 360 nm et les spectres d'émission sont enregistrés entre 360 et 460 nm.

Pour la préparation des solutions, une solution mère de pyrène ($C=5,796 \times 10^{-4}$ mol/L) dans le THF est d'abord préparée. 5 μ L de cette solution sont ajoutés dans 13 récipients de 20 mL, le THF est ensuite évaporé pendant 20 min à l'ambiante afin d'obtenir un film de pyrène. Pendant ce temps 6 mL d'une solution de PAME-*b*-POE-*b*-PAME à 5 g/L sont préparés. Cette solution est filtrée (porosité 0,2 μ m) puis diluée dans une gamme de concentration allant de 5 à $1,2 \times 10^{-4}$ g/L en copolymère. Chaque solution de copolymère est alors transférée dans un récipient contenant le film de pyrène, puis laissée sous agitation pendant 4h.

II.5 Rhéologie

La rhéologie est une technique expérimentale qui permet de sonder les caractéristiques physiques d'un matériau telles que la viscosité (en régime permanent) ou l'élasticité (en régime dynamique). Elle permet ainsi de relier les propriétés physiques d'un matériau à sa structure.

II.5.1 Régime permanent

En régime permanent, on s'intéresse à la façon dont l'échantillon s'écoule. Il s'agit donc ici d'appliquer un ensemble de force sur l'échantillon. Dans le cas d'un écoulement laminaire, le matériau peut être représenté comme une superposition de couches glissant les unes par rapport aux autres sans transfert de matière. Il en résulte alors une contrainte de cisaillement (σ) parallèle à la couche. Le déplacement relatif des couches du matériau les unes par rapport aux autres correspond à la déformation (γ). Sa dérivée par rapport au temps ($\dot{\gamma}$) est égale au gradient de cisaillement encore appelé taux de cisaillement. On peut ainsi accéder à la viscosité (η) de l'échantillon grâce à la relation de Newton :

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad \text{Eq 9}$$

Où la viscosité est exprimée en Pa.s, la contrainte de cisaillement en Pa et le taux de cisaillement en s^{-1} . Les mesures doivent être réalisées dans le régime stationnaire

d'écoulement, où la réponse du matériau est indépendante de la contrainte ou du gradient de vitesse imposé.

II.5.2 Le régime dynamique

En régime dynamique, on s'intéresse aux propriétés viscoélastiques du matériau sans le perturber. Pour cela, on étudie la réponse du matériau à une sollicitation sinusoïdale, à des fréquences et des déformations variables, afin de mesurer le module de conservation G' et le module de perte G'' . L'échantillon est alors soumis à une déformation sinusoïdale qui est fonction du temps $\gamma(t)$. Dans le domaine de réponse linéaire (régime stationnaire), la contrainte résultante $\sigma(t)$ est également une fonction sinusoïdale du temps de même fréquence mais avec un déphasage (δ). $\gamma(t)$ et $\sigma(t)$ s'écrivent de la façon suivante :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t \quad \text{Eq 10}$$

Où ω est la pulsation en rad.s^{-1} et $\omega/2\pi$ la fréquence des oscillations.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Eq 11}$$

Le déphasage est caractéristique des propriétés viscoélastiques du matériau : il est nul pour un solide élastique idéal, il est de $\pi/2$ radians dans le cas d'un liquide visqueux newtonien et il est compris entre 0 et $\pi/2$ pour les matériaux ayant un comportement intermédiaire, appelés viscoélastiques. On en déduit donc le module élastique (G'), qui est en phase avec la sollicitation, et le module visqueux (G'') qui est en déphasage de δ avec la sollicitation comme étant égaux à :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \text{ et } G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad \text{Eq 12}$$

On obtient alors :

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Eq 13}$$

II.5.3 Appareils utilisés

Nous avons utilisé deux rhéomètres à contrainte imposée AR2000 et DHR3 fabriqué par TA instruments, avec des géométries en aluminium cône-plan de différents diamètres en fonction de la viscosité de l'échantillon. Pour les solutions peu visqueuses les géométries utilisées ont un diamètre de 20 mm avec des angles de $4,01^\circ$ et $3,58^\circ$ respectivement pour AR200 et DHR3. Tandis pour les solutions visqueuses le diamètre est de 40 mm, avec des angles de 2° (AR200) et $2,04^\circ$ (DHR3). Ils possèdent un système de régulation de température à effet Peltier. Afin d'éviter des problèmes d'évaporation des solutions aqueuses étudiées à hautes températures, de l'huile de paraffine a été ajoutée autour de l'échantillon.

II.6 Diffusion de rayonnement

Les principales techniques de diffusion de rayonnement que sont la diffusion de la lumière, la diffusion de rayons X, et la diffusion des neutrons se distinguent par la nature du rayonnement incident, et par la longueur d'onde λ_0 du faisceau incident. Les techniques de diffusion de la lumière et de rayon X utilisent des rayonnements électromagnétiques, tandis que la diffusion des neutrons utilise des rayonnements neutroniques. La gamme des longueurs d'ondes accessibles par ces différentes techniques sont les suivantes :

- diffusion de la lumière : $4000 \text{ \AA} < \lambda_0 < 7000 \text{ \AA}$,
- diffusion des neutrons : $1 \text{ \AA} < \lambda_0 < 20 \text{ \AA}$,
- diffusion des rayons-X : $0,2 \text{ \AA} < \lambda_0 < 2 \text{ \AA}$.

Dans notre étude nous nous intéresserons uniquement à la technique de diffusion de la lumière.

II.6.1 Généralités et principes

Dans le cadre classique de la diffusion de la lumière⁵ telle qu'introduite par RAYLEIGH, un champ électrique oscillant d'un rayonnement lumineux monochromatique incident perturbe le nuage électronique des particules (atomes, molécules, macromolécules) qu'il traverse. Il en résulte une oscillation de leur densité électronique à la fréquence de l'onde incidente. Cela se traduit par l'apparition d'un moment dipolaire oscillant. Chaque particule constitue alors un dipôle oscillant, qui

dans un champ électromagnétique variable, se met à rayonner à son tour dans tout l'espace.

Un détecteur (photomultiplicateur dans notre cas) va directement mesurer l'intensité de la lumière diffusée par le volume diffusant V , situé à une distance R . L'angle d'observation θ est l'angle entre le vecteur d'onde du rayonnement incident \vec{k}_i et le vecteur d'onde de la lumière diffusée \vec{k}_s .

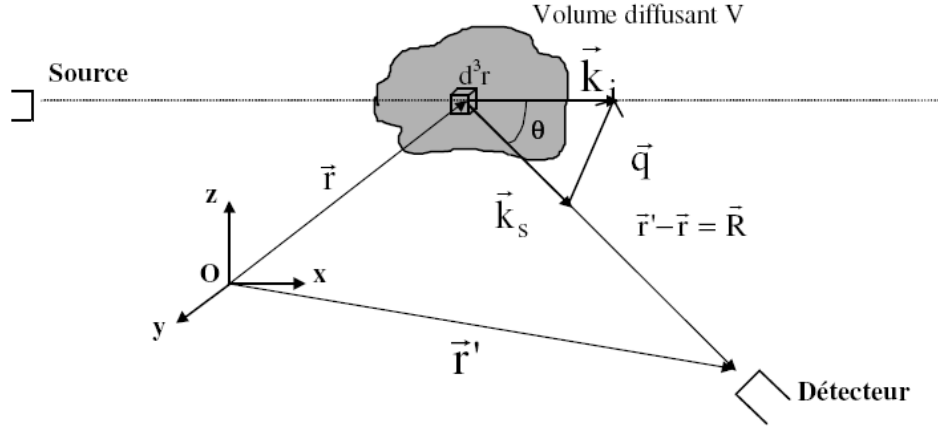


Figure 21: Schéma de la technique de diffusion du rayonnement

II.6.2 Diffusion statique de la lumière

La diffusion statique ou diffusion élastique de la lumière donne accès à la masse molaire moyenne en masse M_w , au rayon de giration R_g , et au second coefficient du viriel A_2 du soluté.

En diffusion statique, on mesure l'intensité totale diffusée, c'est-à-dire une moyenne sur un temps donné de l'intensité notée $I_{solution}$, et qui contient la contribution du solvant $I_{solvant}$ et celle du soluté $I_{soluté}$, ce qui se traduit par :

$$I_{solution} = I_{solvant} + I_{soluté} \quad \text{Eq 14}$$

Dans le cas général, on raisonne sur un volume diffusant V contenant un certain nombre de macromolécules, chacune d'elles étant constituées de segments diffusants. L'excès d'intensité $I_{soluté}$ (ou I_s) dû à la présence des macromolécules comprend deux termes :

- Un terme rendant compte des interactions entre segments d'une même macromolécule et englobant un facteur de structure intramoléculaire $S_p(q)$ qui dépend de la taille des macromolécules en solution, de leur forme et de l'angle d'observation.

- Un autre terme tenant compte des interactions entre segments diffusant de macromolécules voisines, et contenant un facteur de structure intermoléculaire $S_{ip}(q)$ qui dépend de la nature des macromolécules et de la concentration.

Ces grandeurs dépendent du vecteur d'onde (q) et de la constante K qui regroupe l'ensemble des paramètres optiques et peut s'exprimer sous la forme :

$$K = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^4 N_a} \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2 \quad \text{Eq 15}$$

avec N_a le nombre d'Avogadro, $\frac{\partial n}{\partial C}$ l'incrément d'indice de réfraction et n l'indice de réfraction du solvant.

Le vecteur d'onde (q) peut également être défini comme :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{Eq 16}$$

Expérimentalement, il est très difficile de mesurer des intensités absolues, aussi on introduit la notion de rapport de Rayleigh R_θ qui correspond à un rapport d'intensités mesuré en prenant une référence (le toluène dans notre cas) :

$$R_\theta = \frac{(I_{\text{solution}} - I_{\text{solvant}})}{I_{\text{ref}}} R_{\theta \text{ref}} \left(\frac{n_{\text{tol}}}{n_{\text{solution}}} \right)^2 \quad \text{Eq 17}$$

avec $R_{\theta, \text{ref}} = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda_0=633\text{nm}$, I_{solution} l'intensité diffusée par la solution, et I_{ref} l'intensité diffusée par la référence.

Il est alors possible de relier l'extrapolation à angle nul ($q \rightarrow 0$) des mesures expérimentales d'intensité diffusée aux grandeurs microscopiques via la relation suivante :

$$\left(\frac{KC}{R_\theta}\right)_{q \rightarrow 0} = \frac{1}{M_w} + 2A_2C + 3A_3C^2 + \dots \quad Eq\ 18$$

Cette équation n'est valable que pour des systèmes de centres diffusants pour lesquels il n'y a pas d'interférences internes. Dans le cas des macromolécules, la connectivité des segments qui la constituent et qui agissent chacun comme un centre diffusant doit être prise en compte. Le résultat doit être corrigé par une fonction $Sp(q)$ (facteur de forme de la chaîne macromoléculaire) qui tient compte de la dépendance angulaire de la lumière diffusée.

Si $qR_g \ll 1$, on peut exprimer $Sp(q)$ sous la forme d'un développement limité :

$$S_p(q) = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad Eq\ 19$$

R_g étant le rayon de giration de la macromolécule. Ainsi l'intensité diffusée par une solution de macromolécules diluées, de rayon R_g est donnée par l'équation de Zimm :

$$\frac{KC}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2C + \dots\right) \left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{3}\right) \quad Eq\ 20$$

la valeur de R_g est une valeur moyenne d'ordre z

D'un point de vue expérimental, en diffusion statique de la lumière on mesure le rapport KC/R_θ pour une série de concentrations, sur une large gamme d'angles d'observation (30-150°). L'extraction des paramètres statiques des macromolécules (M_w , Nag , R_g et A_2) en solution, se fait par des extrapolations linéaires de ces données expérimentales.

- Extrapolation à angle nul $q \rightarrow 0$

L'équation 20 devient alors :

$$\frac{KC}{R_\theta} = \left(\frac{1}{M_w} + 2A_2C\right) = 1/M_{wapp} \quad Eq\ 21$$

Cette extrapolation permet d'obtenir la masse molaire moyenne en masse apparente (M_{wapp}) des objets à une concentration C donnée. La variation de M_{wapp} avec la concentration est donc directement liée au second coefficient du viriel A_2 en solution diluée, qui rend compte de la nature des interactions en solution entre les objets. Lorsque celui-ci est négatif les interactions sont attractives, et lorsqu'il est positif les interactions sont répulsives. A des concentrations plus grandes les termes du viriel d'ordre supérieur vont à leur tour influencer la masse molaire apparente des objets. Enfin, dans le domaine semi-dilué, la M_{wapp} sera indicative de la compressibilité osmotique au sein des solutions.

Pour déterminer les masses molaires moyennes en masse réelles des objets en solution, il est donc nécessaire de faire une double extrapolation à angle nul $q \rightarrow 0$ et à concentration nulle ($C \rightarrow 0$) des résultats, afin de s'affranchir de l'influence des interactions. Dans ce cas l'équation 20 devient :

$$\left(\frac{KC}{R_\theta}\right)_{C \rightarrow 0} = \frac{1}{M_w} \quad Eq\ 22$$

Pour les micelles fleurs, on peut alors déterminer le nombre d'agrégation (N_{ag}), qui représente le nombre de blocs hydrophobes constituant le cœur des micelles par l'équation suivante :

$$N_{ag} = \frac{2M_w}{M_{copolymère}} \quad Eq\ 23$$

II.6.3 Diffusion dynamique de la lumière

En diffusion dynamique⁶ de la lumière on s'intéresse aux fluctuations de d'intensité. En fait, l'intensité fluctue autour d'une valeur moyenne dans le temps, et possède une distribution en fréquence qui peut être utilisée pour étudier les fluctuations de densité et de concentration auxquelles elle est reliée.

Expérimentalement, on a accès à la fonction d'auto-corrélation de l'intensité diffusée à un angle donné ($G_2(t,q)$) qui correspond au produit de l'intensité diffusée à un instant t , par l'intensité à un instant $t+\Delta t$ moyenné sur une longue durée de mesure :

$$G_2(t, q) = \langle I(t) \cdot I(t + \Delta t) \rangle \quad \text{Eq 24}$$

Cette fonction peut ensuite être renormalisée par l'intensité moyenne diffusée :

$$I_d = \langle I(t, q)^2 \rangle \quad \text{Eq 25}$$

On obtient alors :

$$g_2(t, q) = \frac{G_2(t, q)}{I_d} \quad \text{Eq 26}$$

Dans le cas où les fluctuations d'intensité sont distribuées de façon gaussienne, on peut relier $g_2(t, q)$ à la fonction d'auto-corrélation du champ électrique $g_1(t, q)$ via la relation de Siegert :

$$g_2(t, q) = 1 + |g_1(t, q)|^2 \text{ avec } g_1(t, q) = \langle E(t) \cdot E^*(t + \Delta t) \rangle \quad \text{Eq 27}$$

Si la relaxation des fluctuations de concentration se fait uniquement par diffusion, on peut alors écrire g_1 sous la forme d'une exponentielle décroissante :

$$g_1(t, q) = \exp(-Dq^2t) = \exp(-t/\tau) \quad \text{Eq 28}$$

où D est le coefficient de diffusion apparent qu'il faut extrapoler à concentration nulle pour en obtenir la valeur vraie (D_0).

$$D = D_0(1 + k_D C + \dots) \quad \text{Eq 29}$$

où k_D est le second coefficient du Viriel dynamique.

Ainsi il est possible d'obtenir la taille d'une particule de géométrie quelconque. On définit le rayon hydrodynamique R_h comme étant le rayon d'une sphère de coefficient de diffusion D_0 .

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_0} \quad \text{Eq 30}$$

où η est la viscosité de la solution. Lorsque les résultats ne sont pas extrapolés à concentration nulle, comme en statique, on mesure des grandeurs apparentes notées D_{app} et R_{happ} .

II.6.4 Traitement des données de dynamique

On peut écrire $g_1(t)$ sous la forme d'une somme pondérée d'exponentielles décroissantes, qui tient compte de la distribution de chacune des espèces présentes en solution. Le traitement des données consiste à extraire de $g_1(t)$ ou de $g_2(t)$ une distribution des temps de relaxation. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser une transformée de Laplace inverse de $g_2(t)$.

$$g_2(t) - 1 = \beta \left[\int A(\tau_r) \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right) \right]^2 \quad \text{Eq 31}$$

Les programmes REPES et GEX sont le plus souvent utilisés, ils permettent d'accéder à la fois à l'amplitude de diffusion ($A(\tau)$) et au temps de relaxation (τ).

Le principe du programme REPES consiste à corrélérer $g_1(t)$ et $g_2(t)$ sans faire d'hypothèse sur la forme mathématique de la distribution des temps de relaxation.

Le programme GEX quant à lui permet d'ajuster les distributions larges et continues de temps de relaxation que le programme REPES a tendance à couper en plusieurs pics selon l'expression :

$$A(\tau_{GEX}) = K \times \tau^{p-1} \times \tau_a^{-p} \times \exp\left(-\left(\tau/\tau_a\right)^s\right) \quad \text{Eq 32}$$

Où K est une constante de normalisation, tandis que p , s et τ_a sont des paramètres ajustables. τ_a correspond au temps de relaxation, p et s déterminent la largeur et

l'asymétrie de la courbe. Dans ce travail tous les traitements ont été effectués à l'aide du programme GEX.

II.6.5 Correction de l'intensité diffusée

L'intensité mesurée est proportionnelle à la masse molaire et à la concentration de toutes les particules diffusantes, et correspond à l'intensité diffusée par toutes les populations présentes en solution. En solution aqueuse, les copolymères triblocs amphiphiles à base de POE ont tendance à former de gros agrégats qui contribuent à l'intensité diffusée mais qui ne sont pas représentatifs du système. En milieu dilué ces agrégats peuvent être éliminés facilement par filtration. En milieu concentré, lorsque la solution devient visqueuse, leur élimination s'avère plus délicate. Les mesures en diffusion dynamique de la lumière de ces solutions, montrent des fonctions d'auto-corrélation présentant deux modes de relaxation, un mode rapide, et un mode lent qui peut dans certains cas correspondre aux agrégats.

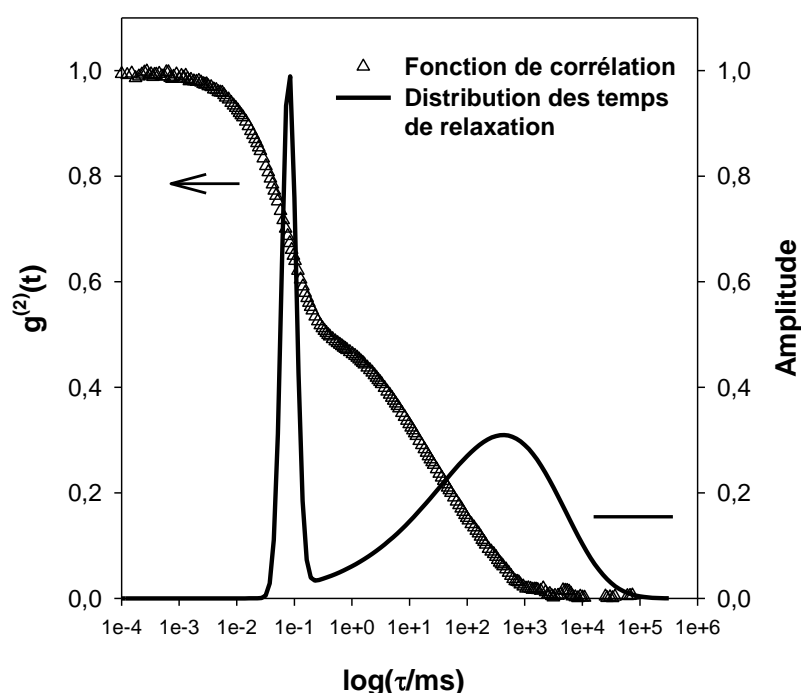


Figure 22 : Superposition de la fonction de corrélation et la distribution des temps des relaxation correspondante pour une solution de copolymère réticulée à 12 g/L, puis concentré à 100 g/L observée à 90°.

En déterminant l'amplitude relative de chaque population à partir des fonctions de corrélation, il est possible de remonter à l'intensité diffusée par chacune des populations ($I_{population}$) en corrigeant l'intensité totale diffusée par la solution $I_{solution}$ par

l'amplitude relative de chaque population ($A_{population}$), l'importance d'une telle correction est illustrée sur la figure 21.

$$I_{population} = A_{population} \times I_{solution} \quad Eq\ 33$$

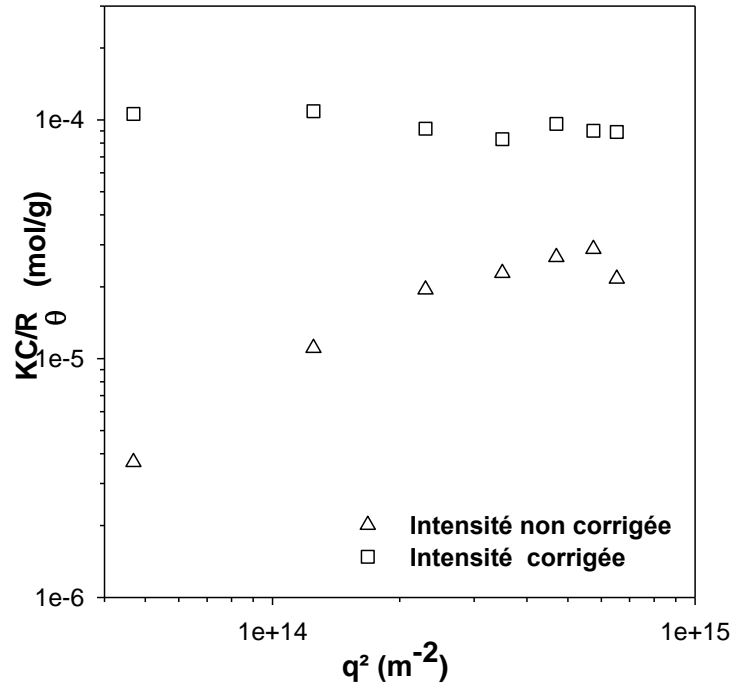


Figure 23 : Evolution du rapport KC/R_θ en fonction de q^2 avant et après correction de l'intensité par la contribution du mode rapide, pour une solution de copolymère réticulée à 12 g/L, puis concentrée à 100 g/L.

II.6.6 Conclusion

Au final, la diffusion de la lumière est donc une technique expérimentale qui permet de caractériser :

- en statique, la structure des particules en termes de masse molaire, de nombre d'agrégation dans le cas de systèmes auto-associés (N_{ag}), de taille (rayon de giration : R_g) et d'interactions
- en dynamique, leur mobilité (coefficient d'auto-diffusion, D_0) leur taille (R_h) et les interactions en présence (second coefficient du viriel dynamique k_D).

En pratique, pour obtenir des valeurs vraies de ces différentes grandeurs, il faut réaliser des extrapolations à concentration nulle pour s'affranchir des interactions. A une concentration donnée, les valeurs mesurées ne sont donc qu'apparentes.

Chapitre 2 : Synthèse des copolymères associatifs et des architectures macromoléculaires de types fleurs et hyperbranchées

I Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'expliquer l'élaboration des architectures macromoléculaires de type « fleurs » et des structures hyperbranchées (HyperMac), de manière originale par auto-assemblage et réticulation de copolymères triblocs amphiphiles à différentes concentrations. Ces copolymères amphiphiles doivent être porteurs de fonctions polymérisables afin de pouvoir figer les structures résultant de leur auto-assemblage (fleurs) et ainsi supprimer la dynamique d'échange entre les chaînes. Pour atteindre cet objectif, il est donc nécessaire de synthétiser des copolymères triblocs associatifs de structure bien définie.

Deux types de copolymères triblocs associatifs ont été envisagés dans cette étude. Le premier possède un bloc central solvophile à base de polybutadiène (PB) et de deux blocs terminaux (solvophobes) poly(acrylate de diméthylmaléimidoéthyle) (PADMIE), dont la structure chimique est représentée Figure 24 . Ce copolymère se prête bien aux études en fondu sur une large gamme de température, car le polybutadiène possède une température de transition vitreuse très basse.

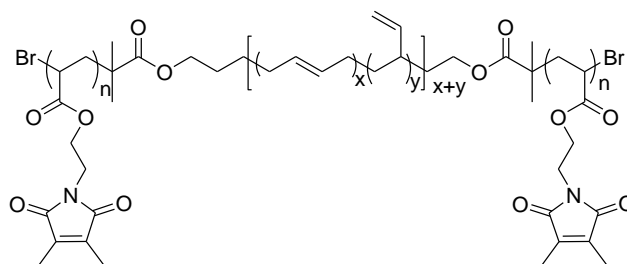


Figure 24: Structure chimique du poly(acrylate de diméthylmaléimidoéthyle)-b-polybutadiène-b-poly(acrylate de diméthylmaléimidoéthyle) (PADMIE-b-PB-b-PADMIE)

L'autre copolymère tribloc est constitué d'un bloc central hydrophile à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et de deux blocs terminaux hydrophobes poly(acrylate de méthacryloyloxyéthyle) (PAME) dont la structure chimique est représentée Figure 25. Ce copolymère permettra d'étudier les propriétés des fleurs en solution aqueuse.

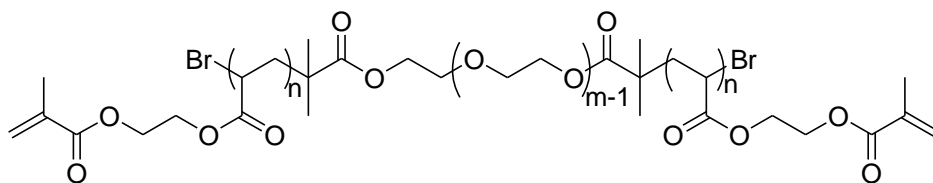


Figure 25: Structure chimique du *poly(acrylate de méthacryloyloxyéthyle)-b-poly(oxyde d'éthylène)-b-poly(acrylate de méthacryloyloxyéthyle)* (PAME-*b*-POE-*b*-PAME).

Pour obtenir ces copolymères triblocs associatifs nous avons opté pour une voie de synthèse divergente à partir d'un macroamorceur difonctionnel, porteur à chacune de ses extrémités d'un site capable d'amorcer une polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR).

Ainsi pour la synthèse du copolymère à base de polybutadiène la stratégie de synthèse repose sur le couplage de deux techniques de polymérisation contrôlée. La première est une polymérisation anionique pour la synthèse du bloc polybutadiène, cette polymérisation a été réalisée au Laboratoire de Chimie des Polymères Organique (LCPO) de Bordeaux. La synthèse du copolymère tribloc a ensuite été tentée par PRDR.

Pour le copolymère à base de POE la stratégie de synthèse a consisté dans un premier temps à synthétiser un macroamorceur POE di-bromé. Dans un second temps ce macroamorceur est engagé dans la polymérisation radicalaire par désactivation réversible de l'acrylate de 2-hydroxyéthyle (AHE) pour la synthèse d'un copolymère tribloc triple hydrophile PAHE-*b*-POE-*b*-PAHE. Le copolymère est ensuite rendu amphiphile par l'introduction de groupements méthacrylates qui permettront par la suite de figer les nanostructures, obtenues par auto-assemblage, par réticulation des cœurs.

Ce copolymère a été choisi car les polyacrylates hydrophiles tels que le poly(acrylate de 2-hydroxyéthyle) (PAHE) et leurs copolymères peuvent facilement être modifiés par estérification des fonctions alcools et aussi parce que le poly(oxyde d'éthylène) présente un grand intérêt dans le domaine biomédical, grâce à sa biocompatibilité et sa faible cytotoxicité⁷⁻⁹.

Ce chapitre sera divisé en deux grandes parties, une première partie bibliographique sur la PRDR¹⁰, et plus particulièrement sur la PRDR des monomères utilisés au cours de ces travaux (acrylate de 2-hydroxyéthyle et acrylate de diméthylmaléimidoéthyle). Elle sera également consacrée à la synthèse des fleurs et des architectures hyperbranchées macromoléculaires. La deuxième partie "résultats et discussion" quant à elle discutera des résultats de la synthèse des copolymères

triblocs associatifs et de l'élaboration des « fleurs » et des architectures hyperbranchées macromoléculaires.

II Etude bibliographique

II.1 Polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR)

Pendant de nombreuses années on a considéré qu'il était impossible de contrôler l'architecture des molécules obtenues par polymérisation radicalaire, à un niveau proche de celui des polymérisations ioniques du fait d'un amorçage plus lent que la propagation, des réactions de terminaison et des réactions de transfert. Le développement de la polymérisation radicalaire par désactivation réversible a ouvert la voie à la synthèse de polymères de composition, d'architecture et de fonctionnalité bien définies, d'où l'intérêt grandissant pour ces techniques.

Ceci a été rendu possible par l'introduction, dans le mécanisme de polymérisation, d'une réaction supplémentaire de terminaison ou de transfert réversible. Cette réaction supplémentaire a pour effet de diminuer la concentration en radicaux dans le milieu réactionnel par rapport à une réaction de polymérisation radicalaire classique, ce qui permet ainsi de limiter les réactions de terminaison et de transfert. En PRDR la fraction de chaînes mortes est donc très faible par rapport à une polymérisation radicalaire classique ; elle est comprise entre 1 et 10 %. L'obtention de cet équilibre dynamique nécessaire à la polymérisation radicalaire par désactivation réversible peut se faire de deux manières.

La première consiste en une désactivation réversible des radicaux en croissance, conduisant à la formation d'espèces dormantes qui peuvent être réactivées par intermittence de manière catalytique. Les techniques les plus courantes, mettant en jeu cette étape de terminaison réversible, sont la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) et la polymérisation contrôlée en présence de nitroxydes (NMP). Récemment une autre technique de PRDR faisant intervenir un mécanisme de terminaison réversible a été développée par Percec et al¹¹. Cette technique appelée SET-LRP (Single-Electron Transfert Living Radical Polymerization) sera détaillée dans la suite de ce chapitre.

L'autre processus courant se fait par transfert réversible entre les radicaux en croissance et les espèces dormantes, grâce à un agent de transfert (AT). C'est le cas

des polymérisations RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) et MADIX (MAcromolecular Design via the Interchange of Xanthates).

Pour qu'une PRDR soit dite "contrôlée", plusieurs critères doivent être réunis :

- La concentration en radicaux doit être constante (cinétique d'ordre 1 par rapport au monomère) tout au long de la polymérisation, ceci se traduit par une évolution linéaire du logarithme népérien du rapport entre la concentration initiale en monomère $[M]_0$ et concentration en monomère à un temps t $[M]_t$ ($\ln([M]_0/[M]_t)$) en fonction du temps (t). Une diminution de $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps indique donc une diminution de la concentration en centres actifs dans le milieu due à des réactions de terminaison (Figure 26a). Les réactions de transfert, quant à elles, n'ont aucun effet sur la concentration en centres actifs si les radicaux nouvellement créés sont actifs en polymérisation.
- L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre \overline{Mn} avec la conversion doit être linéaire, ce qui indique que les réactions de transfert sont négligeables. Si l'évolution des masses molaires moyennes en nombre (\overline{Mn}) est plus faible que les masses molaires attendues (masse molaire théorique), cela indique la présence de réactions de transfert au cours de la polymérisation. Si l'évolution de (\overline{Mn}) est supérieure à l'évolution théorique, cela témoigne plutôt de la présence de réactions de terminaison par couplage de chaînes ou d'un amorçage lent (Figure 26b).
- La dispersité ($\mathcal{D} = M_w/M_n$) doit rester faible à conversion en monomère élevée (typiquement inférieure à 1,5).

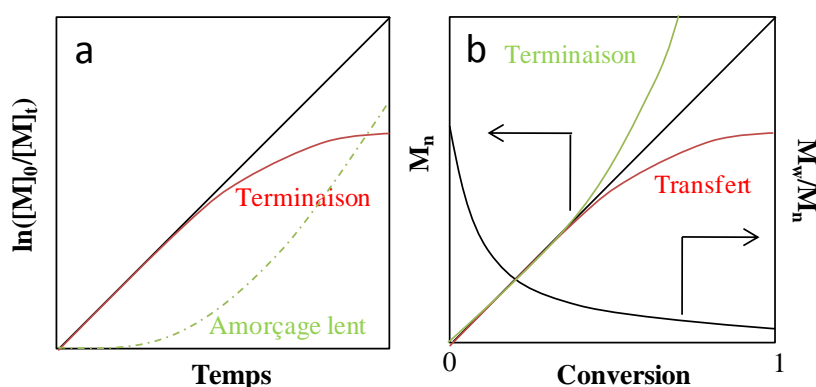


Figure 26: a) évolution du logarithme népérien du rapport entre la concentration initiale en monomère : $[M]_0$ et la concentration en monomère à un temps t : $[M]_t$ en fonction du temps, b) évolutions de la masse molaire moyenne en nombre et de la dispersité en fonction de la conversion

Après avoir présenté d'une manière générale la polymérisation radicalaire par désactivation réversible, nous allons mettre l'accent sur les techniques qui ont été utilisées dans le cadre de ce travail, à savoir l'ATRP et la SET-LRP.

II.1.1 Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)

L'ATRP est l'une des techniques de polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR) les plus courantes. Elle a été découverte par Matyjaszewski¹² et Sawamoto¹³. L'ATRP est basée sur un mécanisme de terminaison réversible. Dans la majorité des cas, elle est amorcée par un groupement de type halogénure d'alkyle (molécule organique ou macroamorceur). L'espèce dormante réagit par intermittence avec un complexe de métal de transition ($M_t^n\text{-Y/Ligand}$), par transfert d'un atome d'halogène (X). Le complexe métallique est alors oxydé ($X\text{-}M_t^{n+1}\text{-Y/Ligand}$) et, une espèce propageante radicalaire (active) est alors générée temporairement (P_n^\bullet). La propagation s'effectue à partir de ce radical par addition de monomères. L'espèce dormante est ensuite régénérée par capture d'halogène conduisant à la réduction du complexe métallique ($M_t^n\text{-Y/Ligand}$) (Figure 27).

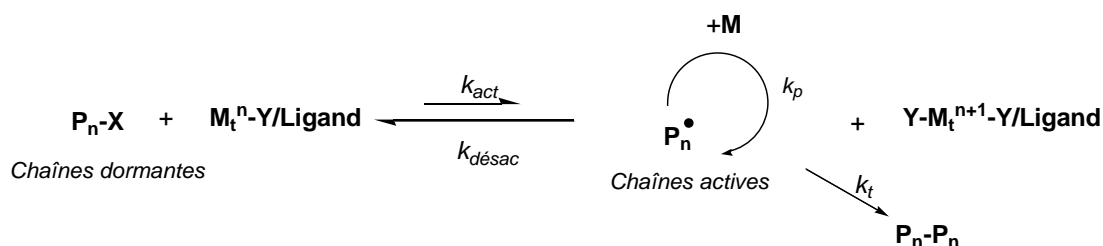


Figure 27: Mécanisme de l'ATRP.

La polymérisation par ATRP peut être effectuée en masse comme en solution, aussi bien dans des solvants polaires qu'apolaires. Elle peut également être effectuée en milieu hétérogène (émulsion, suspension). De plus l'ATRP permet de polymériser plusieurs types de monomères tels que, les dérivés styréniques, les (méth)acrylates, les (méth)acrylamides et l'acrylonitrile.

Étant donné que l'ATRP est un processus qui dépend de l'équilibre entre les espèces dormantes et les espèces actives, sa constante d'équilibre ($K_{\text{eq}} = K_{\text{act}}/K_{\text{désac}}$) détermine la vitesse de polymérisation. En supposant que les réactions de terminaison deviennent négligeables, et que l'équilibre entre les espèces actives et dormantes est rapide, la vitesse de polymérisation peut être décrite par l'équation 34:

$$V_p = k_p[M][P^*] = \frac{k_p K_{eq}[M][P_n X][Cu^I/L]}{[X-Cu^{II}/L]} \quad Eq\ 34$$

En ATRP, si l'amorçage est rapide et que les réactions de transfert et de terminaison sont négligeables, le nombre de chaînes en croissance est constant et est égal à la concentration en amorceur. On peut ainsi prédire le degré de polymérisation et les masses molaires moyennes en nombre en fonction de la conversion en monomère à l'aide des équations 2 et 3 :

$$DP_n = \frac{Conversion [M]_0}{[Amorceur]} \quad Eq\ 35$$

$$M_{n\ théo} = \frac{M_{monomère} \cdot conversion \cdot [M]_0}{[Amorceur]} \quad Eq\ 36$$

Avec $conversion = \left(\frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0} \right)$ Eq 37

Une ATRP contrôlée présente une dispersité des masses molaires faible ($1 < D < 1,5$). Cette dispersité peut également être prédite par l'équation 38.

$$D = 1 + \frac{1}{DP_n} + \left(\frac{K_p[P_n X]}{K_d[XCu^{II}/L]} \right) \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad Eq\ 38$$

Avec p = conversion en monomère

DP_n = degré de polymérisation moyen en nombre

K_p = constante de propagation

K_d = constante de désactivation

$[P_n X]$ = concentration en espèces dormantes

$[XCu^{II}/L]$ = concentration en espèces désactivantes

Le catalyseur est l'un des éléments les plus importants en ATRP, de nombreux complexes de métaux de transitions (catalyseur) peuvent être utilisés, (Ru, Fe, Mo, Os, ...) ¹⁴, mais le plus utilisé est le cuivre associé à un ligand.

Le ligand joue également un rôle important en ATRP, car il permet de solubiliser les sels de métaux de transitions et de réguler l'activité catalytique. Le choix du ligand a donc une grande influence sur l'efficacité du catalyseur. Les ligands azotés sont les plus utilisés en ATRP, car les autres ligands à base de soufre, d'oxygène, ou de phosphore présentent une faible efficacité, à cause des effets électroniques ou des interactions fortes avec le métal de transition ¹⁵.

Les ligands peuvent donc être classés en fonction du nombre d'atomes d'azote, ainsi on distingue : les monodentates (N=1), les bidentates (N=2), les tridentates (N=3), les tétradentates (N=4), qui peuvent être linéaires ou branchés et les hexadentates (N=6). Les complexes de cuivre formés avec les monodentates sont inefficaces en ATRP, donc les multidentates sont le plus souvent utilisés.

L'activité catalytique du complexe cuivre/ligand est fortement influencée par la structure du ligand et varie de la manière suivante : tétradentate (cyclique ponté) > tétradentate (branché) > tétradentate (cyclique) > tridentate > tétradentate (linéaire) > bidentate. L'activité catalytique du complexe cuivre/ligand est également influencée par la nature des atomes d'azote, et varie comme suit : pyridine ≥ amine aliphatique > imine ¹⁶. La nature des liens entre les atomes d'azote peut aussi influencer l'activité du ligand, ainsi un lien éthylène entre atomes d'azote conduit à une meilleure réactivité qu'un lien propylène.

II.1.2 Polymérisation radicalaire vivante par transfert d'électron (SET-LRP)

La polymérisation radicalaire contrôlée par le cuivre (0), aussi appelée SET-LRP (Single-Electron Transfer-Living Radical Polymerization) a connu ces dernières années un développement considérable. En effet cette technique permet de synthétiser des polymères bien définis pour des taux de conversion en monomère très élevés, tout en conservant une fonctionnalité élevée en extrémité de chaînes ¹⁷. La SET-LRP est très bien adaptée pour la polymérisation des monomères hydrophiles dans des solvants polaires tels que l'eau ¹⁸⁻²⁴, le diméthylsulfoxyde (DMSO) ^{20,22,25-31}, le diméthylformamide (DMF) ^{18,32}, le diméthylacétamide (DMAC) ^{18,32}, les alcools ³³⁻³⁵, ou encore les mélanges de solvants ^{18,36}. Récemment plusieurs travaux ont également fait

état de la polymérisation de monomères hydrophobes en milieu moins polaires (mélanges de solvants)³⁷⁻³⁹.

La SET-LRP présente plusieurs avantages par rapport à l'ATRP "classique". Elle permet d'effectuer des polymérisations très rapides à température ambiante.

La SET-LRP est basée sur une catalyse hétérogène faisant intervenir le cuivre métallique¹⁷. Pour l'instant la nature des interactions mises en jeu au cours de cette réaction n'est pas encore bien comprise, deux mécanismes réactionnels sont proposés et font encore débat.

Le premier a été proposé par Percec et al., et peut être décrit en 3 étapes (Figure 28). La première étape consiste en une réaction entre l'amorceur P_n-X (espèce dormante) et le $Cu(0)$, conduisant à la formation d'un radical P_n^\bullet (espèce active) et d'un halogénure de $Cu(I)$ par oxydation du $Cu(0)$. La deuxième étape consiste en la propagation, par addition du monomère, à partir du radical formé. Cette étape est accompagnée d'une dismutation de l'halogénure de $Cu(I)$ en $Cu(0)$ et halogénure de $Cu(II)$. La troisième étape est la désactivation de l'espèce active par l'halogénure de $Cu(II)$, pour ainsi établir un équilibre entre espèces actives et espèces dormantes. L'halogénure de $Cu(I)$ ainsi formé se redismute en $Cu(0)$ et halogénure de $Cu(II)$ pour revenir à l'état initial^{11,40}.

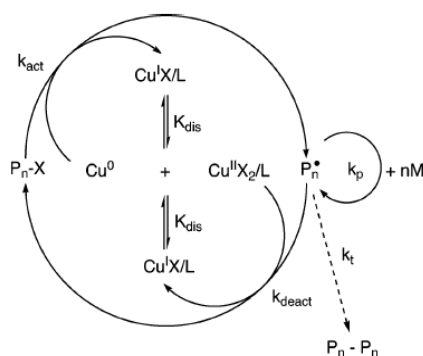


Figure 28: Mécanisme de la SET-LRP selon Percec¹¹

Le choix du solvant est un des paramètres essentiels pour le bon déroulement de cette réaction. En effet, selon Percec, l'étape clé est la dismutation du $Cu(I)$ en $Cu(0)$ et $Cu(II)$. La SET-LRP n'est donc efficace que dans les solvants polaires qui favorisent la dismutation du $Cu(I)$ ¹¹.

Ce mécanisme a été remis en question par Matyjasezweski et al. Ils suggèrent que la réaction entre $Cu(0)$ et l'amorceur (espèce dormante P_n-X) est minoritaire, elle permet juste de générer le $Cu(I)$ qui permet par la suite d'induire un mécanisme

d'ATRP⁴¹ (SARA ATRP ou Supplemental Activator and Reducing Agent ATRP). Les mécanismes proposés par Percec et Matyjaszewski sont représentés sur la Figure 29.

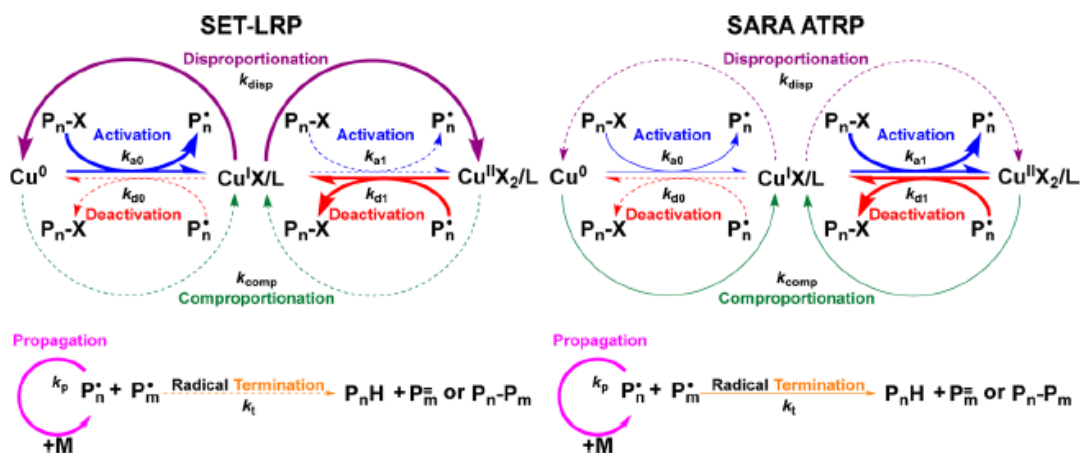


Figure 29: Illustration schématique des mécanismes de réaction proposés par Percec et Matyjaszewski. Les flèches en gras représentent les réactions dominantes, les flèches normales représentent les réactions complémentaires, et les flèches en pointillées les réactions minoritaires (négligeables)⁴¹.

Matyjaszewski et al. et Percec et al. s'accordent sur le fait qu'en SARA ATRP et en SET-LRP il existe des similitudes notamment au niveau des réactions de propagation et de terminaison, car en SET-LRP et en SARA ATRP la propagation se fait par addition du monomère à partir d'un radical, et la désactivation du centre actif se fait exclusivement avec le Cu(II).

La grande différence entre SARA ATRP et SET-LRP réside dans le rôle joué par les complexes Cu(0)/L et le Cu(I)/L dans l'activation de l'amorceur, et l'importance accordée au phénomène de dismutation ou de recombinaison. En SARA ATRP la réaction de recombinaison en Cu(0) est plus importante que la dismutation, le Cu(0) est un catalyseur supplémentaire, mais la majorité de l'activation se fait à partir du Cu(I).

II.2 PRDR de l'acrylate de 2-hydroxyéthyle (AHE) et synthèse de copolymères à blocs contenant l'AHE

L'un des objectifs de cette partie est de présenter la synthèse de copolymères triblocs amphiphiles à base de POE et de poly(acrylate de méthacryloyloxyéthyle), par estérification de copolymères triblocs triple hydrophiles PAHE-*b*-POE-*b*-PAHE. Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons donc l'état de l'art sur la polymérisation de l'acrylate de 2-hydroxyéthyle (AHE) par PRDR.

Brian et Cunningham⁴² ont appliqué avec succès la technique de NMP, avec comme amorceur le SG-1 pour la polymérisation de l'AHE. Une polymérisation contrôlée a été obtenue, entre 100-120°C, aussi bien en masse qu'en solution dans le DMF ou dans l'eau. Des PAHE de grande masse molaire ($< 90000 \text{ g.mol}^{-1}$) ont été obtenus par polymérisation en masse avec des dispersités inférieures à 1,3. La polymérisation en solution a aussi permis d'atteindre des degrés de polymérisation élevés (jusqu'à 120). Cependant, des masses molaires supérieures aux masses molaires attendues ont été observées lorsque l'AHE est polymérisé dans l'eau, indiquant une perte de contrôle. Des copolymères à blocs amphiphiles poly(acrylate de butyle)-*b*-poly(acrylate de 2-hydroxyéthyle) (PnBA-*b*-PAHE) ont été synthétisés par NMP à partir d'un macroamorceur PnBA.

Clément et al.⁴³ ont également utilisé la technique NMP pour la synthèse d'un copolymère à bloc biocompatible poly(D,L-lactide)-*b*-PAHE. La polymérisation en masse de l'AHE a présenté un caractère contrôlé jusqu'à 35% de conversion. La dispersité tend à augmenter avec la conversion jusqu'à 1,8.

La technique de polymérisation par transfert réversible RAFT a été aussi utilisée avec succès pour la polymérisation de manière contrôlée de l'AHE. Lai et al.⁴⁴ ont rapporté l'homopolymérisation de l'AHE par RAFT en utilisant un trithiocarbonate carboxylé comme agent de transfert de chaîne (ATC). Des PAHEs de faibles masses molaires (2600 g.mol^{-1}) présentant de faibles dispersités (1,12) à haute conversion ont été obtenus. Cependant l'aspect cinétique de la polymérisation n'a pas été détaillé dans cet article. Cela a été fait par Zang et al.⁴⁵ qui ont à nouveau utilisé un trithiocarbonate carboxylé comme agent de transfert de chaîne pour l'homopolymérisation de l'AHE, puis pour copolymériser l'acrylate de *n*-butyle (nBA) en utilisant le PAHE comme macro agent de transfert RAFT (MATC). Le PnBA a également été utilisé comme macro agent de transfert pour la synthèse des copolymères à blocs PnBA-*b*-PAHE. Dans tous ces cas, une cinétique du premier ordre et une évolution linéaire de M_n en fonction de la conversion ont été observées. D'autres équipes ont rapporté la copolymérisation de l'AHE en RAFT à partir du poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM)⁴⁶, du poly(chlorure de vinylidène-*b*-acrylate de méthyle)⁴⁷, ou à partir de BSA (sérum d'albumine bovin)⁴⁸ comme macro-agent RAFT. L'AHE pourrait aussi être copolymérisé par RAFT avec l'acrylate de méthyle (AM)⁴⁹, l'acrylate d'éthyle⁵⁰, ou l'acrylate de 2-méthoxyéthyle⁵¹⁻⁵². Récemment Zhang et al.⁵³ ont rapporté la copolymérisation de manière contrôlée de l'AHE avec du polyisoprène et du polystyrène par transformation *in situ* du centre actif de polymérisation anionique en groupement thiocarbonylthio.

L'AHE peut aussi être polymérisé par ATRP. Coca et al.⁵⁴ ont utilisé cette technique pour l'homopolymérisation de ce monomère en utilisant CuBr/bipyridine comme complexe catalytique à 90°C. Des réactions contrôlées ont été observées en masse avec des $\bar{D} < 1,2$, et des masses molaires de 18000 g/mol ont été atteintes. Un caractère contrôlé a également été observé pour les polymérisations en solution dans l'eau avec des \bar{D} proches de 1,2, cependant la cinétique de polymérisation n'a pas été détaillée. Ce même groupe a présenté la synthèse d'un copolymère PnBA-*b*-PAHE par polymérisation d'un AHE dont la fonction hydroxyle a été protégée [2-trimethylsilyloxyethyl acrylate (TMS-AHE)], à partir d'un macroamorceur PnBA. Le bloc PAHE est ensuite obtenu par hydrolyse en milieu acide du groupement TMS⁵⁵. La même stratégie de synthèse a été utilisée par Yin et al.⁵⁶ pour la synthèse par ATRP d'un copolymère à bloc PS-*b*-PAHE. Les fonctions hydroxyles de l'AHE ont été protégées par des groupements tert-butyl dimethyl silyle. Wang et al.⁵⁷ ont également présenté la polymérisation de l'AHE à partir d'un acide nucléique sans aucune protection. La synthèse a été effectuée en masse à température ambiante avec CuBr/Me₆-TREN comme système catalytique. Cependant la cinétique de la réaction n'a pas été détaillée, le polymère obtenu a une masse de 18500 g/mol, et une dispersité de 1,06.

Récemment, des copolymères triblocs amphiphiles POE-*b*-PAE-*b*-PAHE⁵⁸ et PAHE-*b*-POE-*b*-PAHE¹ ont été synthétisés par ATRP. Dans chacun de ces deux cas les fonctions hydroxyles du bloc PAHE ont été estérifiées afin d'introduire des groupements réticulables sur le bloc PAHE. Dans le premier cas l'ATRP de l'AHE a été amorcée à partir d'un macroamorceur POE-*b*-PAE-Br et dans le second cas, la polymérisation a été effectuée à partir d'un macroamorceur Br-POE-Br. Dans les deux cas la polymérisation a été effectuée à 50°C dans le toluène avec CuBr/PMDETA comme complexe catalytique. Des petits blocs PAHE ont été synthétisés et pour garder une polymérisation contrôlée la réaction a été arrêtée à 10% de conversion.

Les développements récents dans la polymérisation catalysée par le cuivre (0) ont ouvert la voie à la synthèse en milieu polaire de polymères bien définis même à conversion très élevée (proche de 100%). L'équipe de Feng⁵⁹⁻⁶⁰ a utilisée la SET-LRP pour la synthèse de copolymères greffés double hydrophiles. L'AHE a été polymérisé à 25°C à partir d'un macroamorceur PNIPAM dans un mélange DMF/eau avec CuCl/Me₆TREN comme système catalytique. Ce copolymère dibloc a ensuite été transformé en macroamorceur par réaction du groupement hydroxyle du PAHE avec le chlorure de propionyle, puis engagé dans l'ATRP du méthacrylate de 2-

éthylamino éthyle. Il a été montré que le CuCl se dismutait en Cu(0) et CuCl₂, ce qui a laissé penser qu'il s'agissait d'un mécanisme de SET-LRP ou SARA ATRP plutôt qu'une ATRP classique. Le copolymère dibloc obtenu a une masse molaire moyenne en en masse de 23800g/mol et une dispersité de 1,1. Récemment Boyer et al⁶¹. ont présenté la synthèse d'étoiles multiblocs à partir d'un dérivé glucose comme amorceur. Un des blocs est constitué d'un petit oligomère PAHE (DP=4-5 unités) synthétisé dans le DMSO en présence de Me₆TREN et de CuBr₂. Pour chaque bloc, la conversion est totale en 24h, avec un bon contrôle de la taille des chaînes et de la dispersité.

Récemment il a été montré que l'AHE pouvait être polymérisé par SET-LRP aussi bien par génération in situ du Cu(0)⁵⁹⁻⁶⁰ ou par utilisation d'un fil de cuivre⁶¹. Soeriyadi et al.⁶² ont synthétisé un copolymère linéaire multibloc poly(MA-*b*-AE-*b*-AHE-*b*-AE-*b*-nBA), chaque bloc est de petite taille (2 ou 3 unités). La réaction a été effectuée à 25°C dans le DMSO, par addition successive de chaque monomère. Le copolymère présente des masses molaires en accord avec celles attendues, et une dispersité de 1,2. Zhang et al²³ ont également rapporté la synthèse d'un copolymère multibloc poly(NIPAM₂₀-*b*-AHE₄₀-*b*-PEGA₁₀), par dismutation in situ du cuivre (I) en cuivre (0) et cuivre(II). La réaction a été effectuée à 0°C dans l'eau, l'AHE et le PEGA480 ont été ajoutés après conversion totale du NIPAM. Le polymère obtenu a une dispersité de 1,15.

Dernièrement Nicol et al²⁰. ont également présenté la polymérisation de l'AHE par SET-LRP à 35 °C dans le DMSO et à 25 °C dans l'eau. L'homopolymérisation et la copolymérisation (à partir d'un macroamorceur POE) de l'AHE a été étudiée d'un point de vue cinétique par RMN ¹H, l'effet du solvant et du ligand a également été étudié. Il a été montré que l'homopolymérisation de l'AHE par SET-LRP présentait un caractère contrôlé même à des conversions en monomère très élevées aussi bien en présence de PMDETA que de Me₆TREN. Des PAHE de masse molaire inférieure à 5000g/mol ont ainsi été synthétisés avec des Đ<1,1. Des copolymères POE-*b*-PAHE ont également été synthétisés de manière contrôlée à partir d'un macroamorceur POE-Br (Mn=5000 g/mol). Des copolymères avec des blocs PHEA de DP_n supérieurs à 100 ont été obtenus. Ils ont aussi montré que l'homopolymérisation et la copolymérisation de l'AHE était plus rapide dans l'eau que dans le DMSO, et que le Me₆TREN permettait un meilleur contrôle de la polymérisation.

II.3 PRDR de l'acrylate de diméthylmaléimidoéthyle

Les monomères porteurs (principalement de type acrylamide et acrylate) de groupements diméthylmaléimide présentent de grands avantages dans la stabilisation des copolymères amphiphiles auto-assemblés en solution. En effet par rapport à une réticulation conventionnelle qui peut nécessiter l'ajout d'un agent de réticulation ou d'un amorceur, les groupements diméthylmaléimide permettent la réticulation par dimérisation induite par une exposition aux rayons UV. De plus le processus est rapide, le produit final ne nécessite pas de lavage, les groupements polymérisables peuvent être incorporés directement dans la chaîne polymère et ces groupements sont stables en l'absence d'irradiation UV.

Lorsque des groupes diméthylmaleimide sont exposés à une irradiation UV, leurs doubles liaisons peuvent subir une cyclodimérisation de type 2+2 conduisant à la formation d'un cyclobutane⁶³ (Figure 30). La réaction du groupe maléimide excité à l'état triplet avec la double liaison d'un autre maléimide se fait par étape. D'abord il y a formation par irradiation d'un état triplet avec un long temps de vie, s'ensuit une addition d'un autre groupement maléimide par l'intermédiaire d'un 1,4-diradical qui relaxe à l'état fondamental, et forme la deuxième liaison⁶⁴.

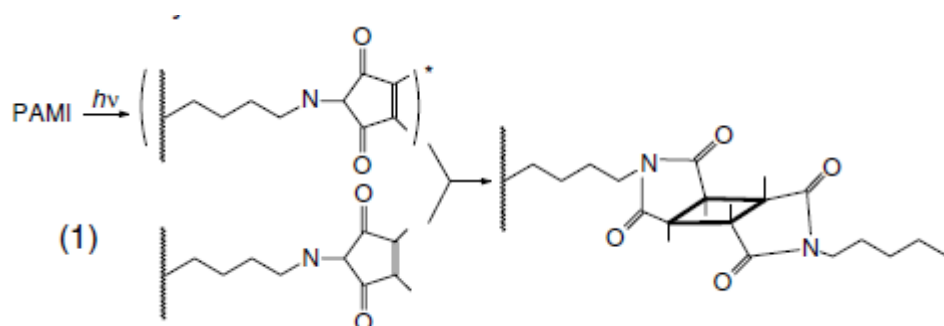


Figure 30: Mécanisme de photodimérisation du diméthylmaleimide.

Au début des années 2000 Kuckling et al.⁶⁵⁻⁶⁶ ont présenté la synthèse par polymérisation radicalaire conventionnelle de copolymères greffés à partir d'un macromonomère poly(2-vinylpyridine) (P2VP), de NIPAM, et de l'acrylamide de N-éthyle-2-diméthyleimide (AEDMMI), comme groupement photopolymérisable, ils ont également présenté la synthèse d'un copolymère à blocs PNIPAM-*b*-PAEDMMI. Des copolymères de masses molaires moyennes en masse variant de 400 à 760 kg/mol ont ainsi été obtenus dans le THF ou le dioxane. La même équipe a également synthétisé un copolymère pH-sensible porteur de groupements photopolymérisables pour la synthèse d'hydrogels réticulables⁶⁷.

Récemment Gaitzsch et al.² ont présenté la synthèse de polymersomes pH-sensibles et stabilisés par photoréticulation capables de libérer des principes actifs sans désassemblage des polymersomes. Pour cela ils ont incorporé des groupements photopolymérisables (diméthylmaléimidoéthyle) dans le bloc hydrophobe pH-sensible poly(N-éthyle-(2-acrylamide)). La synthèse a été effectuée par copolymérisation de l'acrylate de diméthylmaléimidoéthyle et de l'acrylamide de N-éthyle-(2-acrylamide) par ATRP à partir d'un macroamorceur POE-Br. Des copolymères avec différents rapports en comonomères ont été synthétisés. Différents copolymères de masses molaires inférieures à 20000 g/mol et de dispersités inférieures à 1,4 ont été obtenus.

Roy et al.⁶⁸ ont également présenté la polymérisation par PRDR de l'acrylamide de N-éthyle-2-diméthyleimide (AEDMMI). Dans cette étude l'AEDMMI a été homopolymérisé par un procédé RAFT à 70°C dans le DMF, avec un trithiocarbonate (DMP) comme agent de transfert RAFT. La masse du polymère final (6700 g/mol) est en accord avec celle attendue, et la dispersité est de 1,21. Cette équipe a aussi synthétisé des copolymères à blocs PDMA-*b*-PAEDMMI par RAFT en présence d'un macro-agent de transfert PDMA. La synthèse a été effectuée dans les mêmes conditions que pour l'homopolymérisation, le polymère final a une masse de 14000 g/mol et une dispersité de 1,26.

II.4 Synthèse d'architectures macromoléculaires complexes

Au cours de ce travail, des architectures macromoléculaires de type "fleurs" et des structures hyperbranchées originales ont été synthétisées par réticulation de copolymères à bloc auto-assemblés. Ce paragraphe dresse un rapide état de l'art sur la stabilisation d'auto-assemblages micellaires et sur la synthèse de ces deux types d'architectures peu courantes.

II.4.1 Synthèse d'architectures complexes par réticulation de micelles de copolymères auto-associés

Dans ce travail, nous allons utiliser la stratégie de stabilisation de systèmes micellaires pour synthétiser des architectures complexes. Cette stratégie a souvent été employée dans la littérature pour synthétiser des polymères en étoiles ou des nanocapsules. Bien que les systèmes auto-associés puissent être stables dans le temps dans des conditions données, leurs caractéristiques (architecture, masse molaire et taille) et leurs propriétés dépendent des paramètres du milieu dans lequel les

molécules sont associées tels que : le solvant, le pH, la température ou encore la concentration. La variation d'un de ces paramètres peut conduire à une modification de la taille ou de la structure voire à une dissociation du système. C'est pour cette raison qu'il est impossible d'étudier ces systèmes dans différentes conditions (de solvant, de température ou de différentes concentrations, par exemple)⁶⁹. Afin d'éviter ce problème, il est donc nécessaire de stabiliser ces systèmes micellaires. La stabilisation de ces systèmes peut être effectuée à différents endroits de la micelle : au niveau du cœur, au niveau de l'interface cœur/couronne, ou au niveau de la couronne.

Différents types de liaisons ou d'interactions ont été mis à profit dans la littérature pour stabiliser des auto-assemblages de copolymères. Ces stabilisations peuvent se faire par des interactions faibles telles que les liaisons hydrogènes⁷⁰ ou des liaisons ioniques⁷¹⁻⁷² mais ces types d'interactions restent sensibles à des variations de condition du milieu dans lequel sont dispersées les architectures.

La stabilisation par réactions chimiques permet quant à elle de figer de manière stable et durable les architectures obtenues par auto-assemblages. Différentes réactions chimiques permettant de stabiliser les micelles ont été étudiées. On peut citer, par exemple, les réactions de quaternisation⁷³⁻⁸⁰, les réactions de condensation⁸¹⁻⁹⁶, les réactions de d'oxydation⁹⁷⁻⁹⁸, les réactions de chimie « click »⁹⁹⁻¹⁰¹, les réactions de Michael¹⁰²⁻¹⁰³, les réactions photochimiques¹⁰⁴⁻¹¹⁵, et les procédés sol-gel par catalyse acide¹¹⁶⁻¹¹⁷. Les différentes fonctions et agents réticulant utilisés pour la stabilisation des systèmes auto-associés sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Réaction chimique	Fonction de réticulation	Agent réticulant
quaternisation	amine tertiaire	dérivé dihalogéné
condensation	acide	diamine
	ester activé	diamine
	alcool	diisocyanate
oxydation	thiol	O ₂
Réaction de Michaël	alcool	divinylsulfone
Réaction click	acétylène	diazoture
photochimie	Cinnamate	h ν
	Coumarine	h ν
	alcool	dodécanedioate de di(4-hydroxybenzophénone)
Procédé sol-gel	silyle	H ⁺

Tableau 1 : Fonction et agent réticulant mis en jeu lors de la stabilisation par réaction chimique¹¹⁸

Une autre stratégie de stabilisation des micelles est celle utilisant une réaction de polymérisation radicalaire. Dans ce cas les fonctions polymérisables sont portées directement par le copolymère. Ces fonctions peuvent se situer sur la chaîne principale, en chaînes latérales ou en extrémité de chaîne. Divers travaux rapportent une stabilisation menée au niveau de la couronne¹¹⁹⁻¹²³, mais le cœur des micelles peut aussi être réticulé^{1,124-136}.

II.4.2 Synthèse des fleurs macromoléculaires

A ce jour il existe très peu de travaux sur la synthèse et la caractérisation de fleurs macromoléculaires. Toutes les synthèses rapportées dans la littérature reposent sur la même stratégie de réticulation de copolymères triblocs auto-assemblés en solution diluée. Les premiers travaux portant sur la synthèse de ce type d'architectures ont été présenté par Saito et al⁸⁰. Dans ces travaux, les fleurs macromoléculaires ont été synthétisées par auto-assemblage d'un copolymère tribloc poly(2-vinylpyridine-*b*-polystyrène-*b*-poly(2-vinylpyridine)) (P2VP-*b*-PS-*b*-P2VP) dans le toluène et dans un mélange toluène/ cyclohexane, à des concentrations proches de la CMC. Les cœurs des micelles obtenues ont été réticulés par réaction avec le 1,4-diiodobutane pendant 8h, afin de figer les structures. Une réaction quantitative des groupements 2VP a été observée, avec une taille des fleurs réticulées identique à celle des micelles de départ. Ils ont expliqué cette observation par un temps de résidence des blocs hydrophobe dans les cœurs supérieur à 8h.

La même équipe a également présenté la synthèse de fleurs macromoléculaires à partir d'un copolymère tribloc alcool polyvinylique-*b*-polystyrène-*b*-alcool polyvinylique (PVA-*b*-PS-*b*-PVA) auto-associé dans le benzène⁹⁵. Les cœurs des micelles ont été réticulés par réaction avec l'hexaméthylène diisocyanate. Les analyses en DLS et en microscopie électronique en transmission ont mis en évidence la présence de micelles fleurs après réticulation des solutions à faible concentration (0,1 et 0,01%). Ils ont aussi utilisé la même stratégie pour la synthèse de fleurs à partir de poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle)-*b*-polystyrène-*b*-poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) (PMAHE-*b*-PS-*b*-PMAHE), en utilisant également l'hexaméthylène diisocyanate comme agent réticulant⁹⁴.

Une autre équipe a également travaillé sur la synthèse des fleurs à partir d'un copolymère tribloc amphiphile poly(D,L-acide lactique)-*b*-poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(D,L-acide lactique) (PLA-*b*-POE-*b*-PLA)¹³⁷, porteur de groupements acrylates à

chacune des extrémités PLA. Les fleurs ont été obtenues par photoréticulation en milieu dilué des cœurs des micelles du PLA-*b*-POE-*b*-PLA dans l'eau, en présence de diméthacrylate de butane-1,4-diol, et de 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA), respectivement comme agent réticulant et amorceur. Toutefois, des objets de taille supérieure à 150 nm ont été obtenus. Il convient alors mieux de parler de nanogels entourés de boucles plutôt de "fleurs" macromoléculaires pour qualifier ces structures. Un effet de la concentration en agent réticulant et du temps d'irradiation sur la taille des objets a également été observé.

Récemment Kadam et al¹. ont reporté la synthèse de fleurs par auto-assemblage et photoréticulation d'un copolymère tribloc amphiphile poly(acrylate de méthacryloyloxyéthyle)-*b*-poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(acrylate de méthacryloyloxyéthyle) (PAME₆-*b*-POE₂₀₀-*b*-PAME₆) dans l'eau. Un copolymère tribloc précurseur poly(acrylate d'hydroxyéthyle)-*b*-poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(acrylate d'hydroxyéthyle) (PAHE₆-*b*-POE₂₀₀-*b*-PAHE₆) a été obtenu par ATRP de l'AHE puis les fonctions méthacrylates ont été introduites en chaîne latérale des blocs PAHE par estérification des fonctions alcool avec le chlorure de méthacryloyle. Les analyses en SEC et en cryoTEM du copolymère réticulé à 1 g/L ont mis en évidence la présence d'architectures majoritairement constituées de fleurs. Cependant les analyses en SEC ont révélé la présence d'une très faible fraction de chaînes non incorporées au sein des cœurs micellaires lors de l'étape de photo-réticulation des micelles. L'origine de cette population peut provenir de la CMC (la concentration en unimères libres en solution étant de l'ordre de la CMC) et/ou dans un manque d'efficacité de l'étape de photoréticulation. La même observation a été faite par Piogé et al.¹¹⁸ pour des copolymères diblocs POE₁₀₈-*b*-PAE₁₁ avec une fonction méthacrylate en bout de chaîne, et des copolymères POE₁₀₈-*b*-PAE₁₁-*b*-PAME₃.

II.4.3 Synthèse des polymères hyperbranchés

D'une manière générale les polymères dendritiques sont caractérisés par une structure arborescente, et sont obtenus à partir de monomères polyfonctionnels avec des conditions de polymérisation plus ou moins drastiques. Les polymères dendritiques se distinguent des dendrimères par le fait que chaque point de branchement est séparé par une chaîne macromoléculaire. Ces polymères arborescents peuvent être divisés en trois catégories en fonction de la régularité de leur architecture et leur méthode d'élaboration (Figure 31). On peut ainsi distinguer les dendrimères macromoléculaires (DendriMac), les hyperbranchés

macromoléculaires (HyperMac), et les « Dendrigrfts » (structures hyperbranchées également).

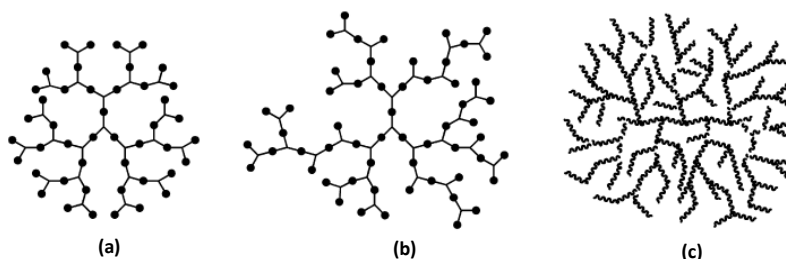


Figure 31: Schéma des dendrimères macromoléculaires (DendriMac) (a), des hyperbranchés macromoléculaires (HyperMac) (b), et des dendrigrfts (c). Schéma adapté de la référence¹³⁸.

II.4.3.a Dendrimères macromoléculaires (DendriMac)

Les DendriMacs ont une structure similaire aux dendrimères, à la différence qu'ils ont une chaîne polymère entre chaque point de branchement. Ils présentent donc une architecture bien définie en termes de fonctionnalités des points de branchement et de longueur de chaînes entre ces points de branchement. Ils peuvent être obtenus soit par voie divergente (Figure 32), dans ce cas la croissance se fait par polymérisation à partir d'un amorceur multifonctionnel (cœur). On obtient alors une génération (0) en étoile. Les générations suivantes sont obtenues par couplage avec un agent de branchement de type AB₂ capable d'amorcer la polymérisation d'autres chaînes. Ils peuvent également être obtenus par voie convergente (Figure 33), dans ce cas les générations terminales sont synthétisées en premier, puis elles sont liées à un cœur¹³⁹. Ce procédé est assez peu utilisé car il nécessite des conditions de synthèse plus drastiques.

Lors de la synthèse des DendriMacs, la croissance des chaînes peut se faire par polymérisation vivante, par PRDR, ou en couplant ces deux techniques. Cela conduit donc à des structures de faible dispersité ($\mathcal{D} < 1,1$), avec des masses molaires prédictibles. La synthèse des DendriMacs présentant un nombre de générations important nécessite donc plusieurs étapes de synthèse et de purification souvent difficiles à réaliser.

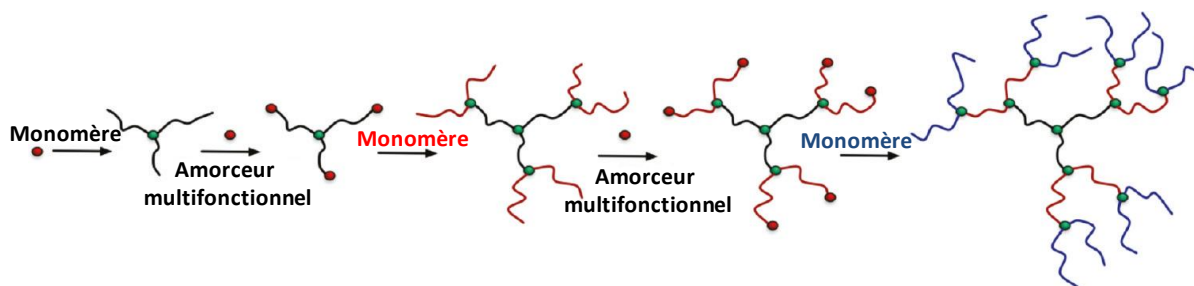


Figure 32: Représentation schématique de la synthèse par voie divergente des DendriMacs. Les chaînes de différentes couleurs représentent potentiellement différents monomères. Les sphères rouges représentent un amorceur difonctionnel, et les vertes représentent les points de branchement formés. Schéma adapté de la référence 139.

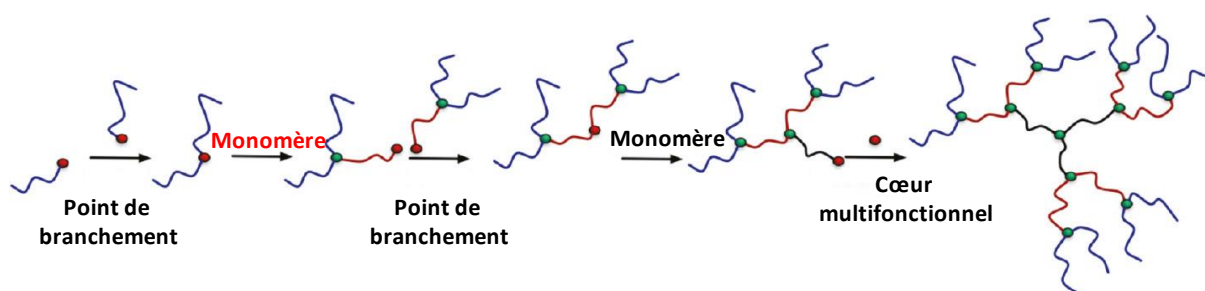


Figure 33: Représentation schématique de la synthèse par voie convergente des DendriMacs. Les chaînes de différentes couleurs représentent potentiellement différents monomères, les sphères rouges des groupements de branchement, et les vertes des points de branchement déjà formés. Schéma adapté de la référence 139.

Une autre alternative pour la synthèse des DendriMacs consiste en la synthèse multi-étape modulaire. Dans cette synthèse, des macromonomères sont d'abord élaborés puis "branchés" ensemble. Ces réactions peuvent se faire de manière divergente ou convergente à partir de polymères de fonctionnalités de type AB_2 , à chaque extrémité. Cette stratégie nécessite des réactions de protection-déprotection.

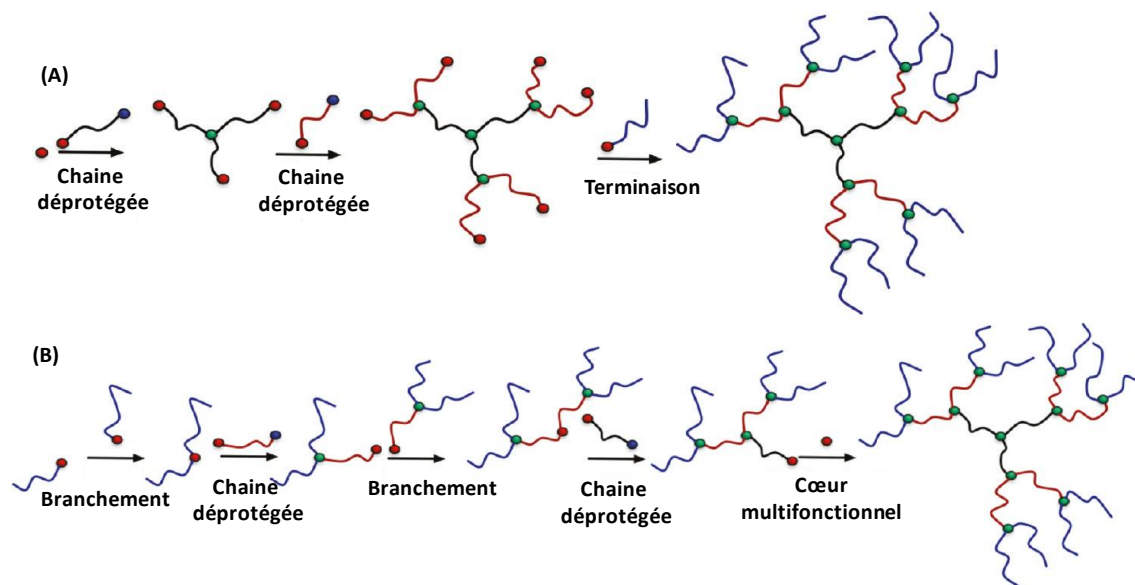


Figure 34: Représentation schématique de la synthèse modulaire multi-étapes par voie divergente (A) et convergente (B) de DendriMac. Les sphères rouges représentent les groupements déprotégés, les sphères vertes les branchement formés, et les bleues les groupements protégés. Schéma adapté de la référence 139.

II.4.3.b Polymères hyperbranchés macromoléculaires (HyperMac)

Contrairement à la synthèse des DendriMacs présentée précédemment, la synthèse des HyperMacs se fait en une seule étape, à partir de polymères fonctionnalisés AB_n . Ces chaînes sont capables de se coupler entre elles par polycondensation ou par chimie « click » pour donner des structures arborescentes hyper ramifiées.

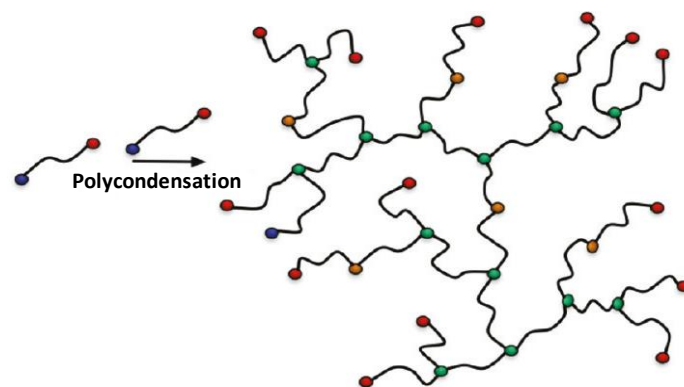


Figure 35: Schéma représentant la synthèse des HyperMacs. Les sphères bleues représentent la fonction A, les rouges la fonction B2 de la chaîne fonctionnalisée AB_2 , les vertes représentent les points de branchement déjà formés, et les oranges les unités ayant réagi à moitié. Schéma adapté de la référence 139.

Polymères "dendrigrfts"

Les "dendrigrfts" ont été introduits pour la première fois en 1991, simultanément par Tomalia et al¹⁴⁰, sous le nom de « Comb-burt® polymers », et par Gauthier et Möller¹⁴¹ sous le nom de « arborescent polymers ». Ils sont généralement obtenus par polymérisation anionique suivi et réaction de greffage. La synthèse des dendrigrfts est similaire à celle des dendrimères à la différence qu'ici la croissance se fait à partir d'une chaîne de polymère obtenue par polymérisation anionique (Figure 36)

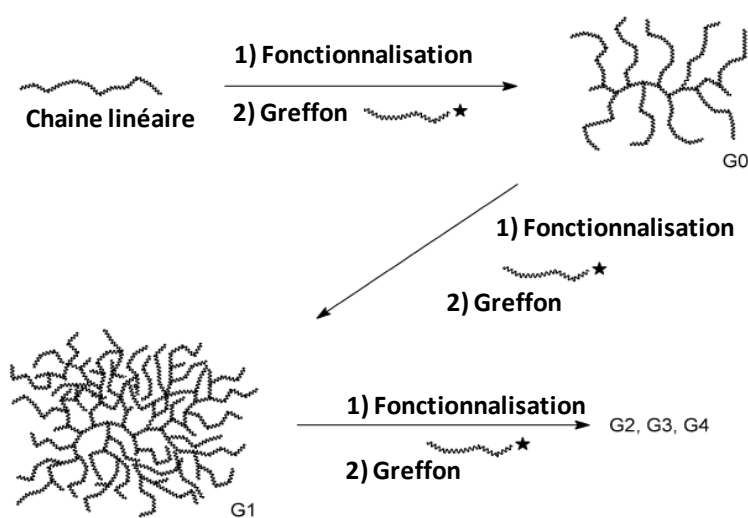


Figure 36: Schéma général de la synthèse des polymères dendrigrft. Schéma adapté de la référence 66.

Ce bilan succinct des différentes méthodes décrites dans la littérature pour synthétiser des architectures macromoléculaires hyperbranchées permet de mettre en lumière l'originalité de l'approche développée dans ce manuscrit qui consiste à élaborer des HyperMac par photo-réticulation de copolymères amphiphiles auto-associés à différentes concentrations.

III Synthèse du copolymère tribloc associatif à base de polybutadiène

III.1 Stratégie de synthèse

La stratégie de synthèse du copolymère tribloc associatif à base de polybutadiène repose sur une synthèse par PRDR par voie divergente (Figure 37). La première étape de cette étude a donc consisté à synthétiser des polybutadiènes hydroxytélchéliques par polymérisation anionique (précurseurs de macroamorceurs de PRDR). Deux types de polybutadiènes ont été synthétisés, un polybutadiène

monofonctionnel, et un autre difonctionnel de masse molaire double de celle du polybutadiène monofonctionnel. Ces deux polybutadiènes ont été fonctionnalisés afin de les transformer en macroamorceurs mono et difonctionnel de PRDR qui serviront à la synthèse de copolymères dibloc et tribloc par polymérisation radicalaire par désactivation réversible de l'acrylate de diméthylmaléimidoéthyle (ADMIE).

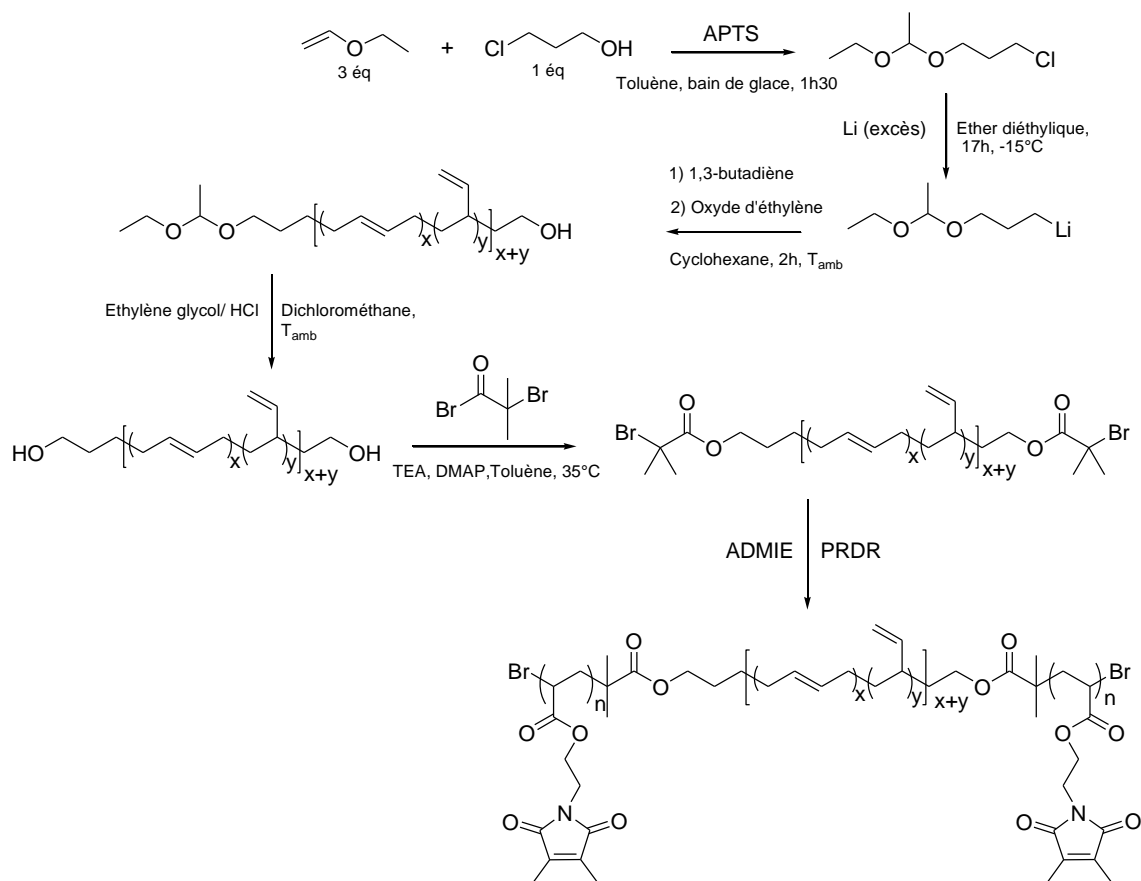


Figure 37: Schéma de synthèse de copolymères triblocs PADMIE-b-PB-b-PADMIE

Dans la suite de cette partie nous présenterons la synthèse des macroamorceurs polybutadiène monofonctionnel et difonctionnel, la synthèse du monomère (acrylate de diméthylmaléimidoéthyle), son homopolymérisation ainsi que les différents tests effectués pour la synthèse des copolymères dibloc (PB-b-PADMIE) et tribloc (PADMIE-b-PB-b-PADMIE).

III.2 Synthèse du polybutadiène monofonctionnel

Le polybutadiène monofonctionnel a été synthétisé par polymérisation anionique, amorcée par le sec-butyl lithium. La réaction a été arrêtée par ajout d'oxyde d'éthylène dans le milieu réactionnel, afin d'avoir une fonction hydroxyle en

bout de chaîne. Cette fonction hydroxyle servira à la synthèse d'un macroamorceur de PRDR par modification chimique. Le schéma de synthèse est présenté Figure 38:

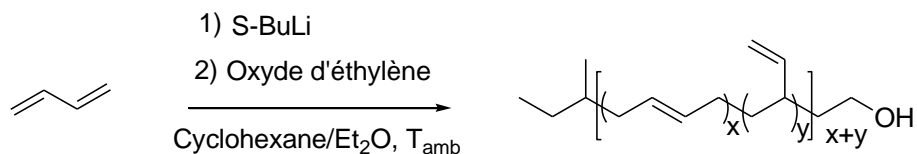


Figure 38: Schéma de synthèse du polybutadiène monohydroxylé

La synthèse du polybutadiène monofonctionnel a été effectuée à température ambiante, dans un mélange cyclohexane / éther diéthylique 97/3 v/v, dans les conditions suivantes : $[\text{M}]/[\text{Sec-BuLi}] = [254]/[1]$ pendant une nuit. La réaction est terminée par ajout d'une petite quantité d'oxyde d'éthylène. Comme nous avons constaté une désactivation d'environ 10% de l'amorceur, nous avons rajouté un excès de 10% afin de pallier ce problème.

L'analyse en RMN ^1H (Figure 39), et en RMN 2D HSQC du polymère final a permis de mettre en évidence une microstructure avec 40% d'enchaînement 1,2-, et 60% d'enchaînement 1,4- (cis et trans) mais, pour des raisons de commodité nous présenterons uniquement l'enchaînement 1,4-trans sur les schémas de synthèse. Nous n'avons pas poussé les analyses plus loin afin de déterminer la quantité exacte d'enchaînement 1,4-trans et 1,4-cis.

Le signal (a) à 3,64 ppm est attribué aux protons du CH_2 - adjacent à la fonction hydroxyle en extrémité de chaîne. Les massifs compris entre 1-1,8 ppm sont attribués aux protons des groupements méthyle et méthylène des extrémités apportées par l'amorceur et l'agent de terminaison (oxyde d'éthylène). Le massif compris entre 1,8-2,5 ppm correspond aux signaux des protons méthylènes des unités 1,4- (cis et trans) et 1,2-, ainsi qu'aux protons méthynes des unités 1,2-, tandis que les massifs compris entre 4,8-5,8 ppm ont été attribués aux protons éthyléniques des unités 1,2- et 1,4-(cis et trans). On peut donc supposer ici que les extrémités de chaîne sont bien fonctionnalisées avec des fonctions hydroxyles.

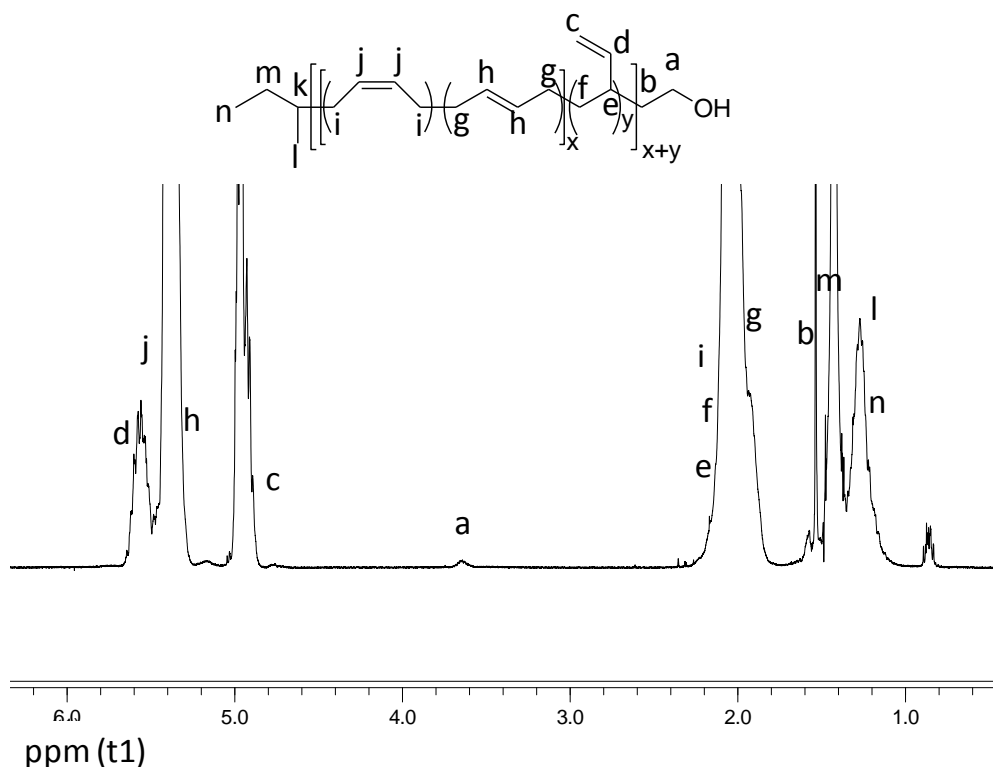


Figure 39: spectre RMN ^1H (dans CDCl_3) du polybutadiène monofonctionnel

Le polymère final a également été analysé en chromatographie d'exclusion stérique dans le THF, cette analyse a révélé une absence de couplage, comme on peut le voir sur la Figure 40. La masse molaire moyenne en nombre du polymère est de 14000 g/mol avec une dispersité de 1,01 ; ce résultat est en accord avec la masse théorique ($M_{\text{théo}}=13780$ g/mol).

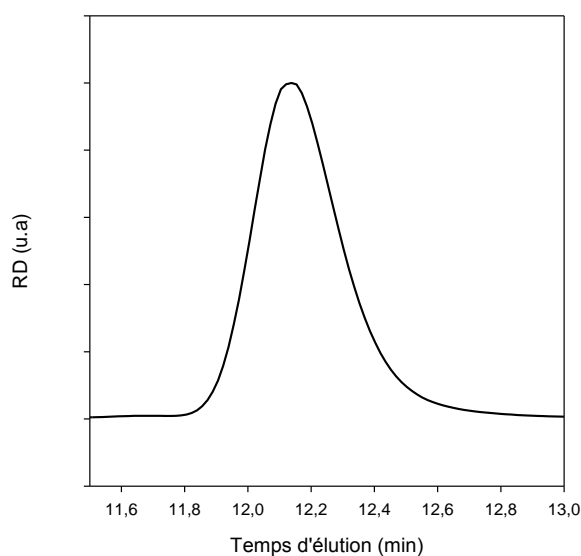


Figure 40: Chromatogramme du polybutadiène monofonctionnel.

III.3 Synthèse du polybutadiène difonctionnel

Le polybutadiène difonctionnel a été obtenu en deux étapes par polymérisation anionique du butadiène amorcée par un acétal d'alkyle lithium¹⁴²⁻¹⁴³ (fonction alcool protégée) et terminée par l'oxyde d'éthylène. Le polybutadiène difonctionnel est obtenu par déprotection de la fonction hydroxyle protégée par l'acétal (Figure 41).

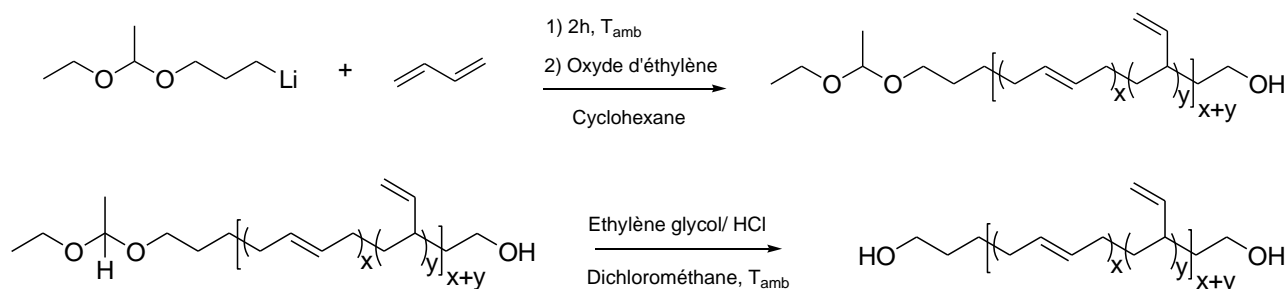


Figure 41: Schéma de synthèse du polybutadiène difonctionnel.

III.3.1 Synthèse de l'amorceur acétal d'alkyle lithium

La synthèse des acétals d'alkyle lithium a été présentée par Eaton et al¹⁴⁴. La réaction a été effectuée en deux étapes, la première étape correspond à la synthèse d'un acétal d'alkyle par une réaction d'hydroxypropylation entre le 3-bromopropanol et l'éther de vinyle éthyle. La deuxième étape correspond à la synthèse de l'acétal d'alkyle lithium par réaction entre l'acétal d'halogéno alkyle et du lithium métallique.

Nous nous sommes donc inspirés de ces travaux pour la synthèse de l'amorceur, dans notre cas nous avons utilisé le 3-chloropropanol car les premiers tests effectués avec 3-bromopropanol ont mis en évidence une forte exothermie de la réaction qui conduit à une réorganisation du carbocation induisant une inactivation de l'amorceur. Le schéma général de la synthèse de l'amorceur est présenté sur la Figure 42.

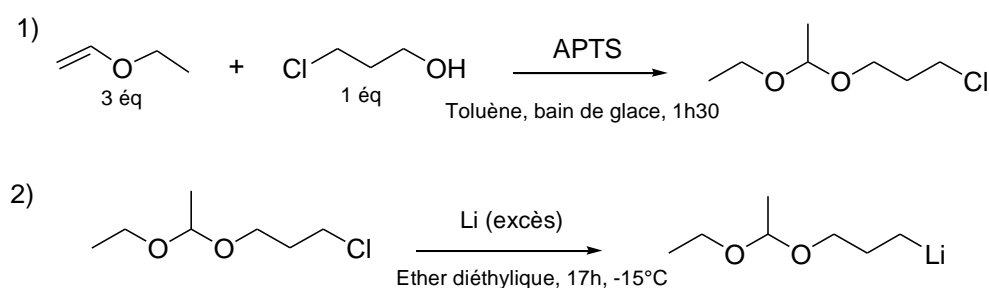


Figure 42: Schéma de synthèse de l'amorceur de la synthèse du polybutadiène difonctionnel.

La synthèse de l'acétal d'alkyle a donc été effectuée dans le toluène, en présence d'un catalyseur, l'acide para-toluène sulfonique APTS (0.01 éq), de 3-chloropropanol (1 éq) et d'un excès d'éther de vinyle éthyle (3 éq), car celui-ci étant très volatile il est facilement éliminé en fin de réaction. La réaction a été effectuée pendant 1h30 dans un bain de glace.

L'acétal d'alkyle lithium a été obtenu par réaction entre l'acétal de chloro alkyle et du lithium métallique sous atmosphère inerte à -15 °C dans l'éther diéthylique. La formation de l'acétal d'alkyle lithium est caractérisée par la coloration blanche du milieu due à la formation de sel de chlorure de lithium (LiCl). Le produit final n'a pas été caractérisé car il n'est pas stable à température ambiante et à l'air libre; il a directement été engagé dans la polymérisation du 1,3-butadiène.

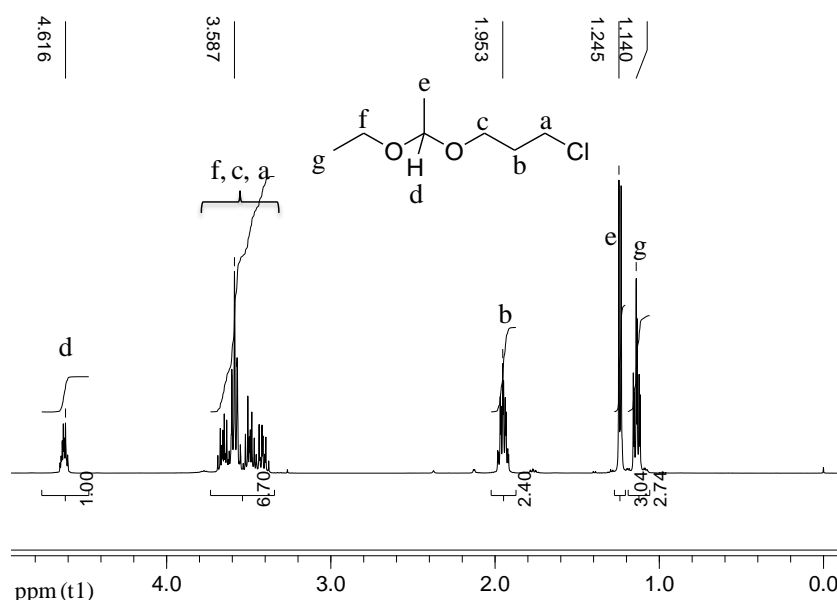


Figure 43: Spectre RMN ^1H de l'acétal d'alkyle

III.3.2 Polymérisation du butadiène amorcée par l'acétal d'alkyle lithium

Cet amorceur a ensuite été utilisé dans la synthèse d'un polybutadiène monohydroxylé de masse molaire 30000 g/mol, avec une fonction alcool protégée par l'acétal suivant le schéma de synthèse donné Figure 44:

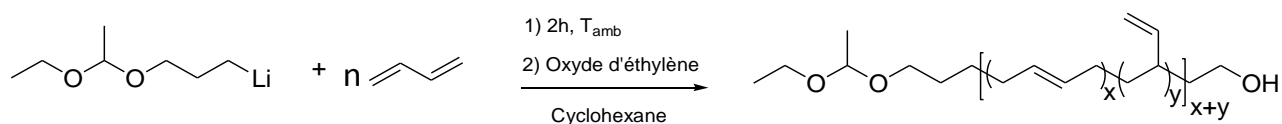


Figure 44: Schéma de synthèse du polybutadiène difonctionnel

Après purification, l'analyse en RMN ^1H (Figure 45) du polymère a permis de mettre en évidence la présence d'un signal à 4,69 ppm correspondant au proton porté par le carbone tertiaire de l'acétal (a). Cette analyse a également permis de déterminer la microstructure du polymère obtenu, celui-ci est constitué de 40% d'enchaînement -1,2, pour 60% d'enchaînement -1,4.

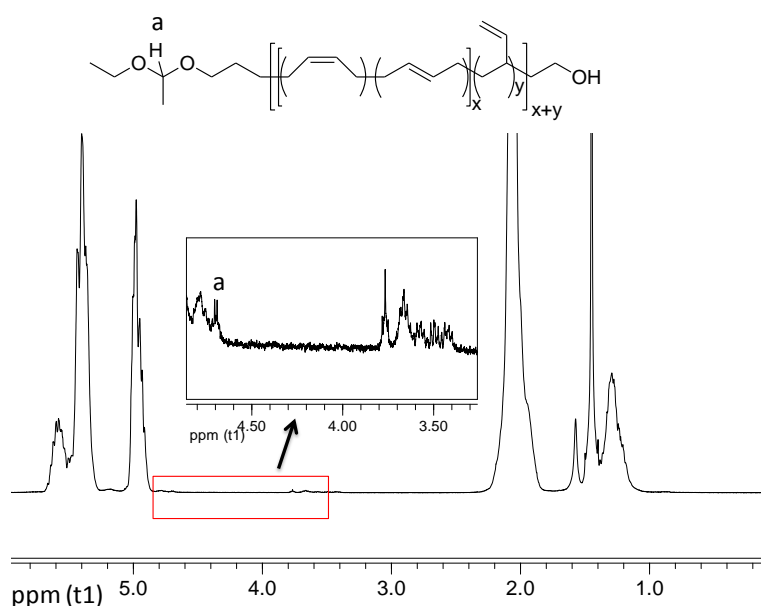


Figure 45: Spectre RMN ^1H du polybutadiène protégé

III.3.3 Déprotection de l'acétal

Pour accéder au polybutadiène difonctionnel, le polybutadiène synthétisé précédemment a été déprotégé par hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique et d'éthylène glycol, dans le dichlorométhane à température ambiante (Figure 46).

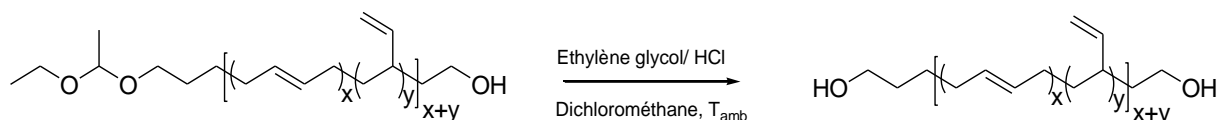


Figure 46: Synthèse du polybutadiène difonctionnel.

Le polymère obtenu après déprotection a été caractérisé par RMN ^1H et par chromatographie d'exclusion stérique. L'analyse en RMN ^1H montre une disparition

du signal à 4.69 ppm correspondant au proton porté par le carbone tertiaire de l'acétal (Figure 47), et la présence de signal à 3,62 ppm attribué aux protons méthylènes adjacents aux fonctions hydroxyle à chaque extrémité.

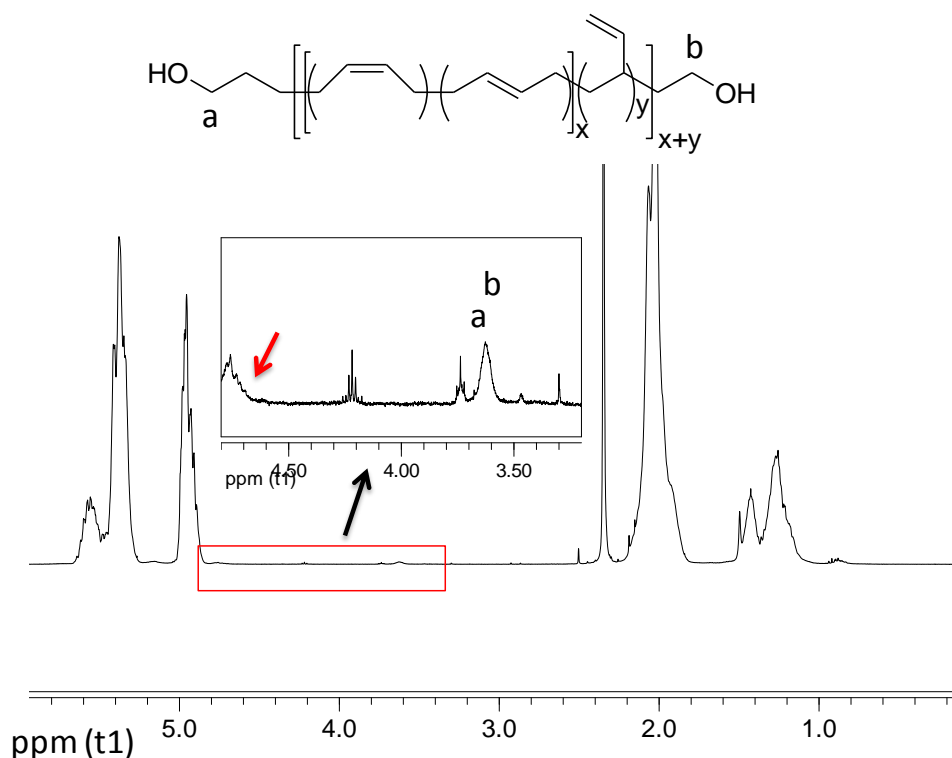


Figure 47: Spectre RMN ^1H du polybutadiène difonctionnel après déprotection

L'analyse en chromatographie d'exclusion stérique (Figure 48) du polymère final montre qu'il n'y a pas de couplage. Le polymère obtenu après déprotection a une masse molaire moyenne en nombre $M_n=37000$ g/mol et une dispersité $D=1,02$, la masse du polymère final est légèrement supérieure à la masse visée (30000 g/mol). Cela peut s'expliquer par la désactivation d'une faible quantité d'amorceur qui conduit donc à une augmentation de la masse molaire expérimentale par rapport à la masse molaire théorique.

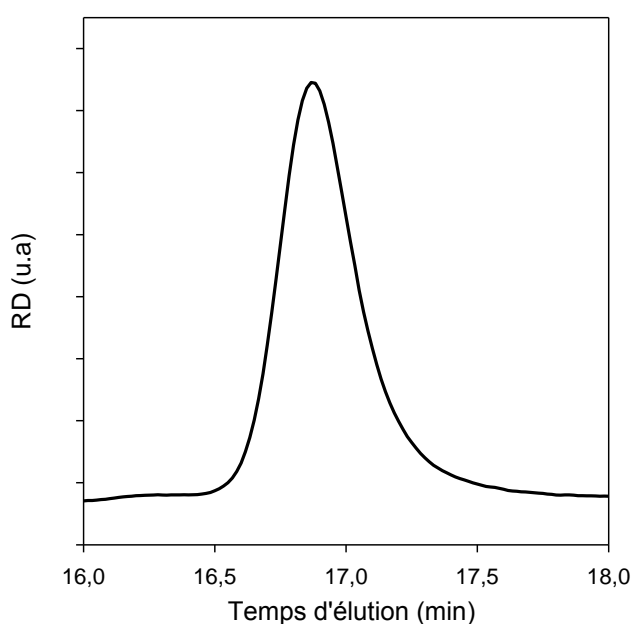


Figure 48: Chromatogramme du polybutadiène difonctionnel après déprotection

III.4 Synthèse des macroamorceurs mono et difonctionnels

Les polybutadiènes mono et difonctionnel synthétisés précédemment ont été utilisés pour la synthèse de macroamorceurs bromés mono et difonctionnel. Comme dans le cas de la synthèse des copolymères à base de POE, la synthèse des macroamorceurs a été effectuée par estérification des fonctions alcools du ω -monohydroxy polybutadiène et du α,ω -dihydroxy polybutadiène avec le bromure de bromoisobutyryle dans le toluène à 35°C pendant 72 h, en présence de triéthylamine (TEA) et de N,N-diméthylaminopyridine (DMAP) comme catalyseur.

III.4.1 Synthèse du macroamorceur monofonctionnel

La synthèse du macroamorceur monofonctionnel a été donc effectuée comme indiqué précédemment avec 3 équivalents de bromure de 2-bromoisobutyryle, de 3 équivalents de TEA et 5% de DMAP par fonction alcool, selon le schéma de synthèse ci-dessous :

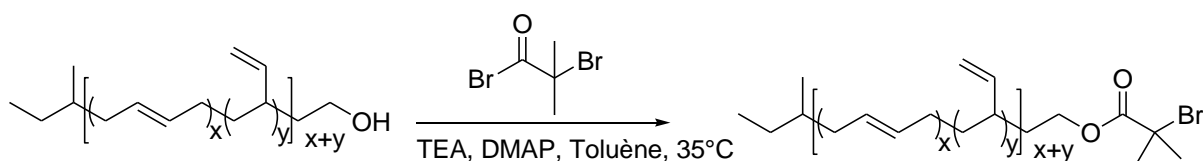


Figure 49: Synthèse du macroamorceur monofonction à base de polybutadiène

Après purification le macroamorceur a été caractérisé par RMN ^1H , et par chromatographie d'exclusion stérique.

Le spectre RMN ^1H du macroamorceur représenté sur la Figure 50 montre l'apparition d'un signal (a, a') à 1,92 ppm attribué aux protons des groupements méthyles de l'extrémité bromoisobutyrate. On voit aussi un décalage du signal à 4,2 ppm (voir Figure 39) correspondant aux CH_2O - plus déblindés. On peut donc conclure ici que le polymère est fonctionnalisé.

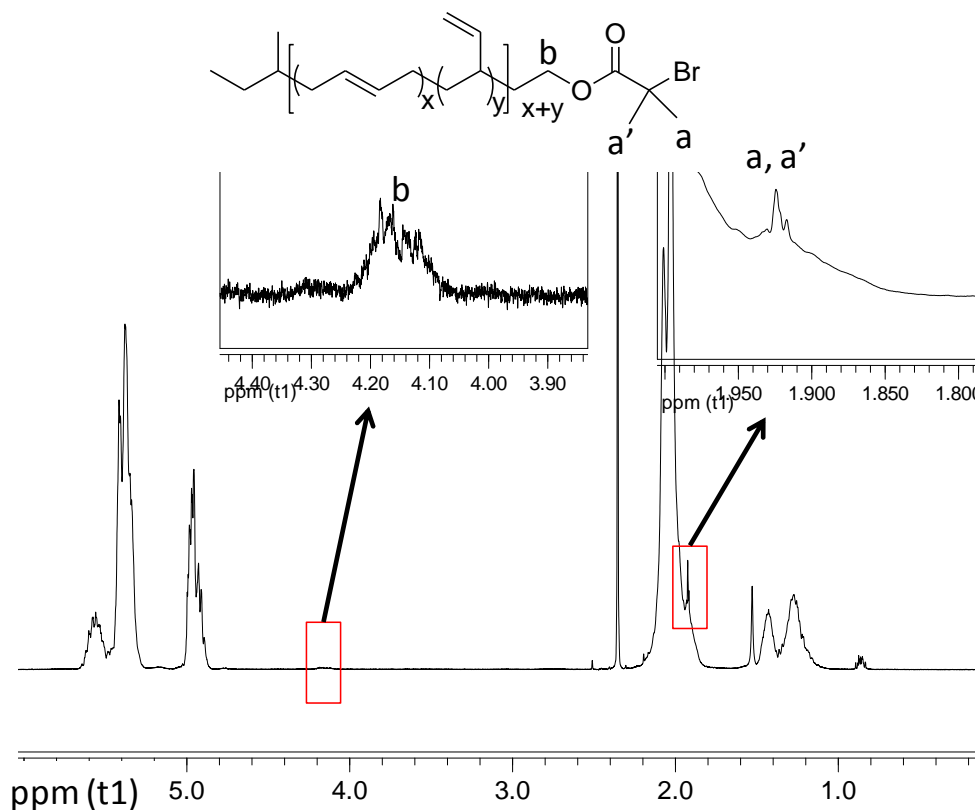


Figure 50: Spectre RMN ^1H du macroamorceur monofonctionnel à base de polybutadiène dans CDCl_3 .

La superposition du chromatogramme du macroamorceur obtenu avec celui du polybutadiène de départ (Figure 51) montre que la réaction de synthèse du macroamorceur n'affecte pas la structure.

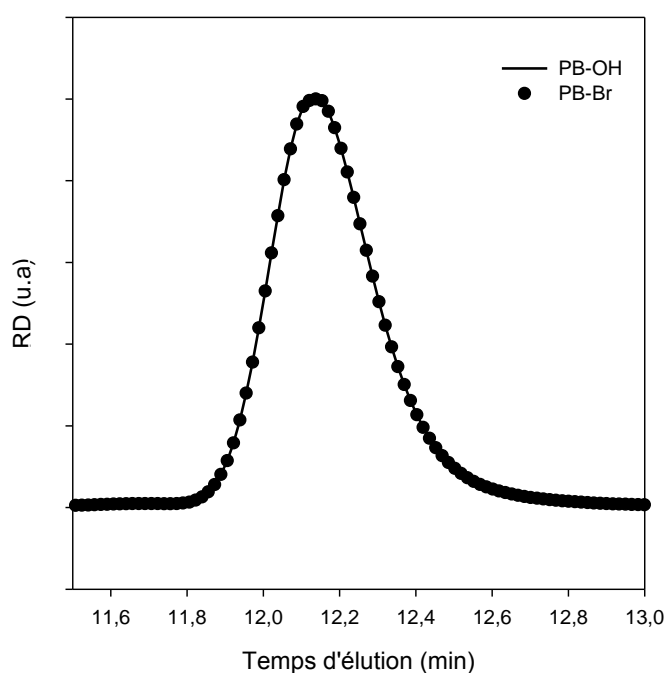


Figure 51: Chromatogrammes SEC du polybutadiène monofonctionnel avant et après fonctionnalisation

III.4.2 Synthèse du macroamorceur difonctionnel

La synthèse du macroamorceur difonctionnel a été effectuée dans les mêmes conditions que pour le macroamorceur monofonctionnel Figure 52.

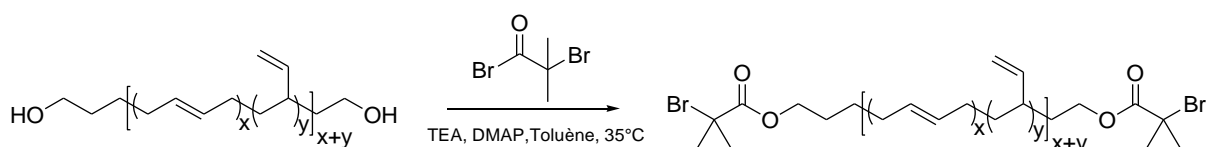


Figure 52: Schéma de synthèse du macroamorceur difonctionnel à base de polybutadiène

Après purification le macroamorceur a été caractérisé par RMN ^1H (Figure 53) afin de s'assurer du caractère quantitatif de la fonctionnalisation avec le bromure de 2-bromoisobutyryle. Sur ce spectre RMN ^1H on observe l'apparition du signal (a et a') à 1,92 ppm attribués aux protons des groupements méthyles des extrémités bromoisobutyrate. On voit aussi un décalage du signal à 4,2 ppm (voir Figure 47) correspondant aux $\text{CH}_2\text{O-}$ plus déblindés. On peut donc supposer ici que le macroamorceur est bien fonctionnalisé, car il est difficile de mettre en évidence la présence de fonctions alcools résiduelles.

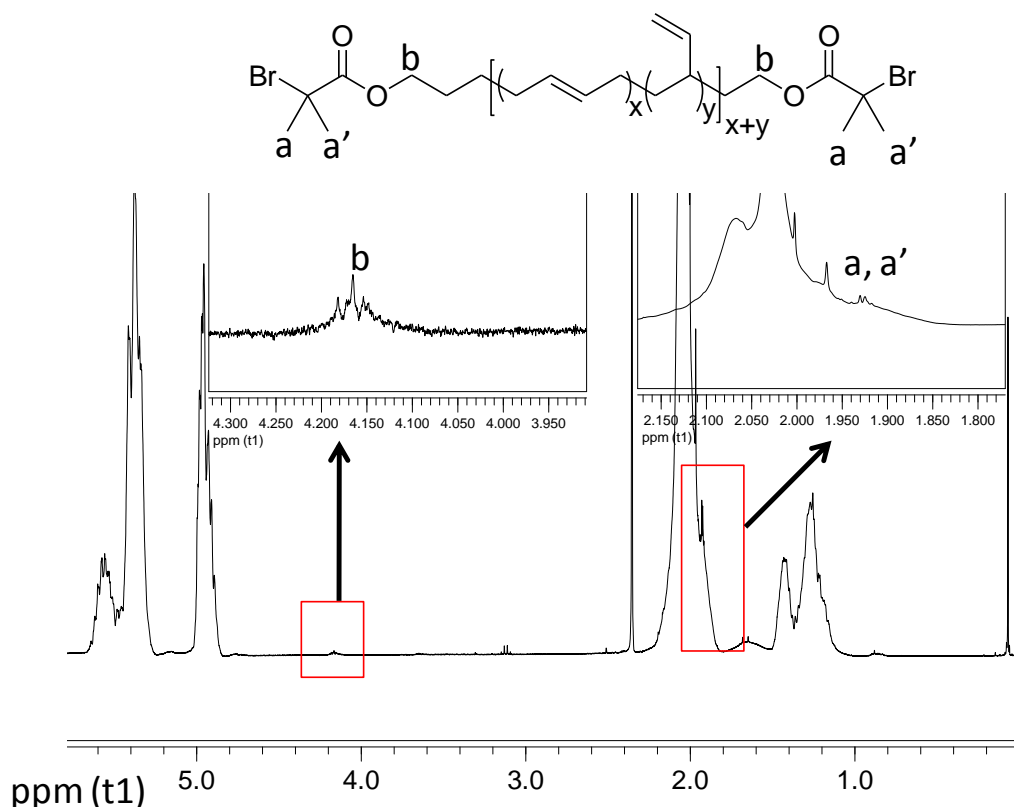


Figure 53: Spectre RMN ^1H du macroamorceur difonctionnel à base de polybutadiène dans CDCl_3 .

III.5 Synthèse de l'acrylate de diméthylmaléimidoéthyle

La synthèse du monomère a été adaptée de la procédure décrite par Gaitzsch et al.², pour la synthèse du méthacrylate de diméthylmaléimidoéthyle. Elle a été effectuée en deux étapes, selon le schéma de synthèse présenté sur la Figure 54.

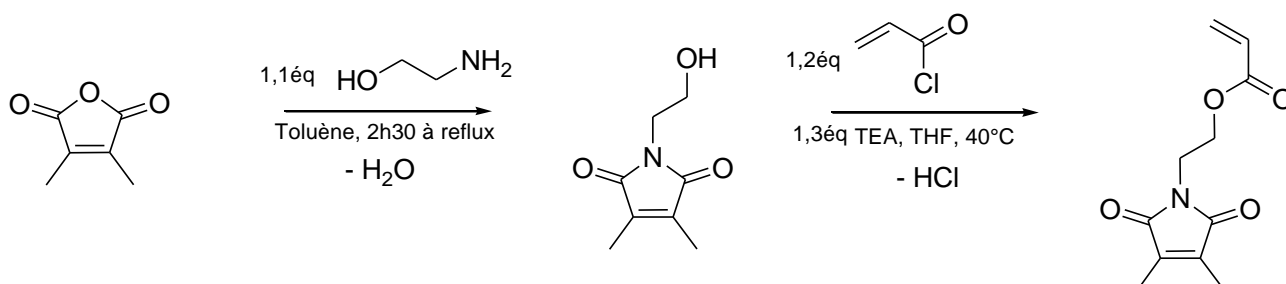


Figure 54: Schéma général de synthèse du diméthylmaleimidoéthyle.

La première étape a consisté en la synthèse du 2-hydroxyéthyl diméthylmaleimide par une réaction d'addition-élimination entre l'éthanolamine et l'anhydride 2,3-diméthylmaleïque, à reflux dans le toluène pendant 2h30. Le produit pur a été obtenu avec un rendement de 92%.

La deuxième étape consiste à effectuer une réaction d'estérification entre le 2-hydroxyéthyl diméthylmaléimide synthétisé précédemment et le chlorure d'acryloyle (1,2 éq), à 40°C dans le THF en présence de triéthylamine (1,3 éq). La réaction a été effectuée avec un rendement de 69%.

III.6 Homopolymérisation de l'acrylate de diméthylmaléimidoéthyle

Avant de synthétiser le copolymère tribloc à base de polybutadiène et de poly(acrylate de diméthylmaléimidoéthyle), il est donc nécessaire de vérifier que notre monomère est polymérisable par SET-LRP, dans un bon solvant du polybutadiène car ce dernier est insoluble dans les solvants polaires comme le DMSO. Donc après avoir synthétisé le monomère nous avons procédé à l'homopolymérisation de celui-ci par SET-LRP dans le toluène afin de nous assurer que ce monomère est polymérisable par SET-LRP car à notre connaissance aucune étude n'en n'a fait état. Le schéma de synthèse est présenté Figure 55:

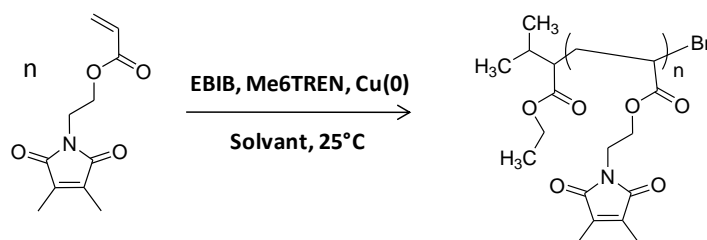


Figure 55: Schéma de synthèse de poly(acrylate de diméthylmaléimidoéthyle) (PADMIE)

Bien que la SET-LRP soit généralement utilisée pour des polymérisations en milieu polaire afin de favoriser la dismutation du cuivre (I) en cuivre (0) et cuivre (II), Levere et al.¹⁴⁵. et Samanta et al.³⁸ ont démontré qu'il était possible d'effectuer des polymérisations par SET-LRP dans des milieux apolaire en ajoutant dans le milieu une petite quantité de solvant polaire (DMSO, eau, alcool) ou du phénol qui favoriserait la dismutation du cuivre (I) en cuivre (0) et cuivre (II). Nous nous sommes donc basés sur ces travaux pour polymériser l'ADMIE par SET-LRP.

Pour l'homopolymérisation de l'ADMIE les premiers tests ont été effectués à 25°C avec le 2-bromoisobutyrate d'éthyle (EBIB) comme amorceur, les différentes conditions utilisées sont représentées dans le

Tableau 2 :

Ech	Solvant	[A]	[M]	[L]	[CuBr ₂]	[Phénol]	T (°C)	Conv (%)
H1	Toluène	1	20	0,64	0,5	20	25	0
H2	Toluène	1	18	0,63	0	18	25	0
H3	DMSO	1	16	0,4	0,05	0	30	63

Tableau 2: Conditions d'homopolymérisation de ADMIE.

Lors de la polymérisation de l'ADMIE dans le toluène en présence ou en absence de CuBr₂, avec du phénol, aucune polymérisation n'a été observée contrairement aux travaux de Levere et al. Afin de nous assurer que ce monomère est polymérisable par SET-LRP, la polymérisation a été effectuée dans un solvant polaire (DMSO). Dans ces conditions il a été observé une polymérisation de l'ADMIE, mais au delà 70% de conversion, il a également été observé des réactions de transfert irréversible au ligand, conduisant à des pertes des fonctions bromes des bouts de chaînes. Afin de nous affranchir de ces réactions la polymérisation a donc été arrêtée à 63% de conversion (Figure 56).

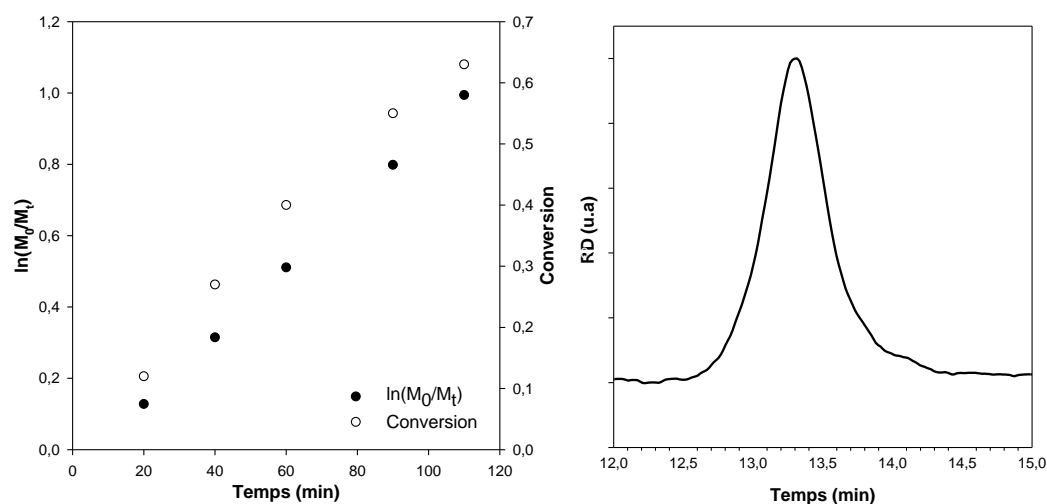


Figure 56: Cinétique de polymérisation de l'ADMIE (droite) et chromatogramme SEC (gauche) du PADMIE arrêté 63% de conversion.

Au vu de ces résultats on peut donc conclure que la polymérisation de l'acrylate de diméthylmaléimidoéthyle est possible par SET-LRP en solvant polaire tel que le DMSO.

L'objectif ici étant de synthétiser des copolymères à bloc associatifs à base de polybutadiène et de poly(acrylate de diméthylmaléimidoéthyle) (PADMIE), par voie

divergente à partir d'un macroamorceur polybutadiène. La polymérisation sera effectuée dans un mélange toluène/DMSO, car le polybutadiène n'est pas soluble dans le DMSO. Il est donc nécessaire pour la synthèse de nos copolymères de déterminer un rapport toluène/DMSO permettant à la fois de solubiliser le macroamorceur polybutadiène et de favoriser la polymérisation de l'ADMIE. Ce rapport a été déterminé entre 14 et 20% massique de DMSO. Pour des quantités en DMSO proche de 20% il est nécessaire de chauffer le milieu pour que celui soit parfaitement homogène, c'est pour cette raison nous avons choisi de travailler à 50°C.

La polymérisation de l'ADMIE a donc été testé dans un premier temps dans un mélange toluène/DMSO = 80/20 à 50 °C en absence de cuivre (II), dans les conditions suivantes: $[EBIB]/[ADMIE]/[Me_6TREN]=[1]/[17]/[0,6]$ avec un rapport $Cu(0)/ADMIE=2 \text{ cm/g}_{\text{mono}}$. Dans ces conditions la polymérisation de l'ADMIE a été observée avec une conversion 43% au bout de 2h, puis la réaction stagne à 50%. Afin d'améliorer le contrôle de la réaction du $CuBr_2$ a été ajouté dans le milieu au début de la réaction, plusieurs auteurs ont en effet montré que le fait de rajouter du $CuBr_2$ au début de la réaction améliorerait le contrôle de la réaction^{26,61,146} en désactivant temporairement les radicaux générés au début de réaction.

Un nouveau test de polymérisation de ADMIE a donc été effectué en présence de $CuBr_2$, dans le mélange toluène/DMSO 80/20 à 50°C dans les conditions suivantes : $[EBIB]/[ADMIE]/[Me_6TREN]/[CuBr_2]=[1]/[20]/[0,45]/[0,07]$.

La cinétique de polymérisation, ainsi que l'évolution de la conversion avec le temps sont présentées sur la Figure 57. Comme on peut le voir sur cette figure on constate que jusqu'à 60% de conversion on mesure une cinétique d'ordre 1. Ce qui signifie que la concentration en centres actifs est constante, donc que les réactions de terminaison sont négligeables. Au-delà de 60% de conversion, on observe un plateau et une conversion qui stagne à 70%. Ce qui est probablement dû à des réactions de terminaison et de transferts irréversibles au ligand, comme dans le cas des tests effectués dans le DMSO.

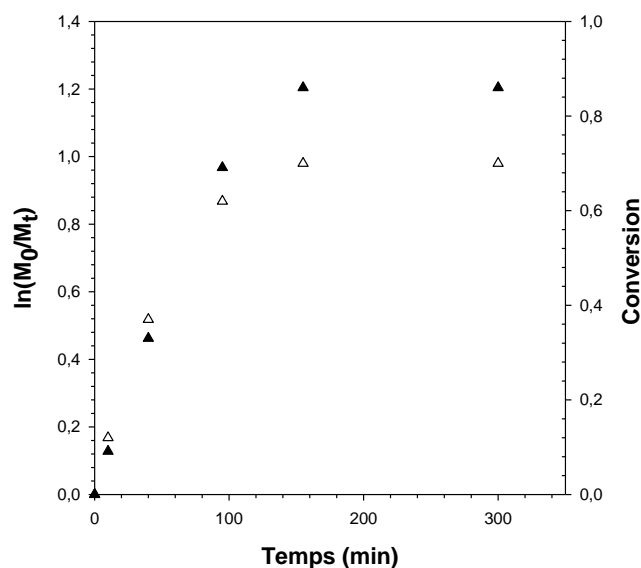


Figure 57: $\ln(M_0/M_t)$ (triangle noir) et la conversion (triangle blanc) en fonction du temps de polymérisation de ADMIE par SET-LRP à 50°C dans un mélange toluène/DMSO 80/20 dans les conditions: $[EBIB]/[ADMIE]/[Me_6TREN]/[CuBr_2]=[1]/[20]/[0,45]/[0,07]$.

La preuve de la faisabilité de l'homopolymérisation de l'ADMIE par SET-LRP dans un mélange de solvant (toluène/DMSO) ayant été apportée ; nous allons, dans la suite de cette étude, tenter d'optimiser la polymérisation de l'ADMIE à partir des macroamorceurs polybutadiène mono et difonctionnel synthétisés précédemment.

III.7 Synthèse de copolymère à base de polybutadiène par SET-LRP

En vue de synthétiser un copolymère dibloc associatif (PB-*b*-PADMIE₂₀), l'ADMIE a été polymérisé à partir d'un macroamorceur monofonctionnel (PB-Br) dans un mélange toluène/DMSO, en présence de 1 éq d'amorceur, 20 éq de ADMIE et de 0,05 éq de CuBr₂ dans les conditions indiquées dans le Tableau 3:

Echantillons	[Me ₆ TREN]	Conversion	Température °C
D1	0,44	25	50
D2	0,63	37	50

Tableau 3: Conditions de synthèse pour le test de la copolymérisation de l'ADMIE avec le polybutadiène

Les résultats de ces deux tests ont montré qu'il était possible de polymériser l'ADMIE à partir de PB-Br, mais les taux de conversion ne dépassent pas 40% dans ces conditions (cf. Tableau 3). La cinétique de polymérisation de la synthèse D2 est représentée sur la Figure 58. Dans les deux cas, il n'a pas été possible de caractériser

les copolymères obtenus par chromatographie d'exclusion stérique, car ils étaient insolubles dans le THF, due à une réticulation du système. Cette réticulation provenant du couplage de chaînes polybutadiène est potentiellement due à des réactions de transfert au polymère ou à une réaction entre les doubles liaisons du PB catalysée par le complexe Cu(0)/ligand.

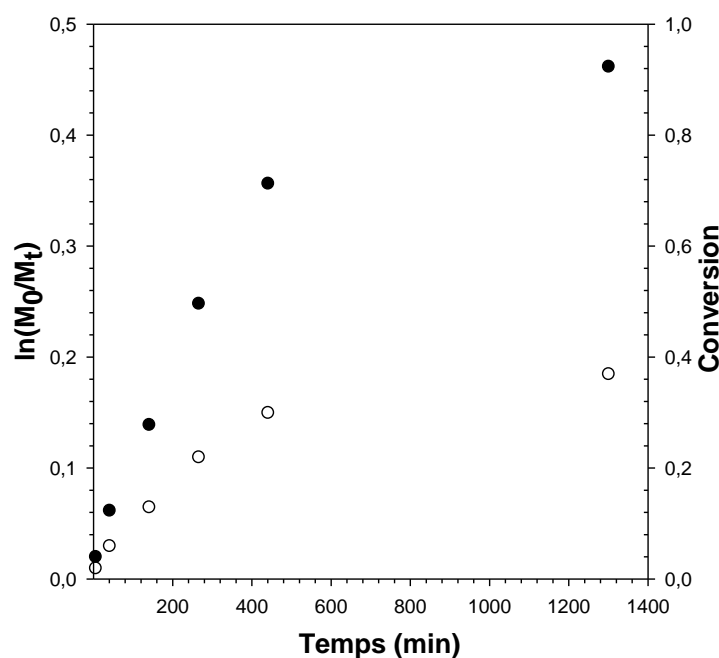


Figure 58 : Evolution du $\ln(M_0/M_t)$ (●) et de la conversion (○) en fonction du temps de copolymérisation (D2).

L'influence du ligand sur la polymérisation a également été étudiée. Un nouveau test (D3) a donc été effectué avec la PMDETA, en présence du macroamorceur monofonctionnel dans les conditions suivante : $[PB-Br]/[ADMIE]/[PMDETA]/[CuBr_2] = [1]/[20]/[0,74]/[0,07]$, à 50°C toujours dans un mélange toluène/DMSO.

Les résultats de cette polymérisation sont représentés sur la Figure 59, comme précédemment on constate que la vitesse de polymérisation est lente. Seulement 4% de conversion sont observés en 15 min contre 23% dans le cas d'une homopolymérisation. La polymérisation suit une cinétique d'ordre 1 par rapport au monomère jusqu'à 16% de conversion, puis on assiste à une déviation et à un arrêt de la polymérisation à partir de 34% de conversion. Comme précédemment, on assiste à une réticulation partielle du matériau qui se traduit par la présence de microgels lorsque le polymère final est solubilisé dans le THF.

Les analyses en chromatographie d'exclusion stérique du copolymère obtenu confirment cette conclusion (Figure 59). On constate, après copolymérisation, l'apparition d'une seconde population vers les faibles temps d'élutions, qui correspond à des masses molaires plus importantes donc à une réticulation du système. On peut cependant noter ici que lorsque la PMDETA est utilisée comme ligand le taux de couplage semble moins important qu'avec la Me₆TREN car aucune gélification macroscopique n'a été observée.

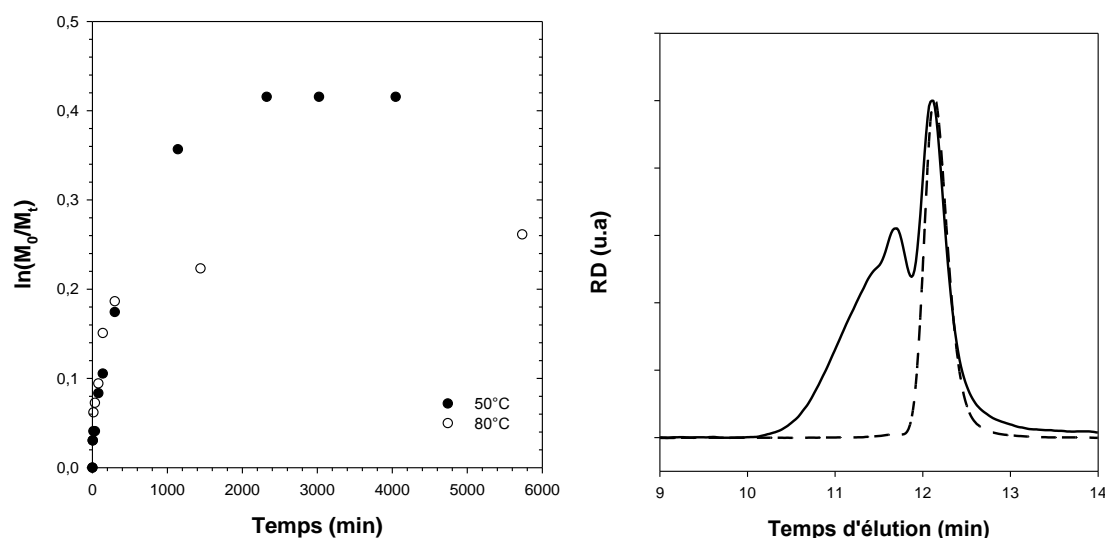


Figure 59: Cinétique de polymérisation de D3 et superposition des chromatogrammes du macromamorceur PB-Br en trait discontinu et du PB-b-PADMIE-Br (D3) en trait continu

L'effet de la température sur la polymérisation de l'ADMIE à partir du macroamorceur a également été étudiée en présence de PMDETA comme ligand, dans les conditions suivantes $[PB-Br]/[ADMIE]/[PMDETA]/[CuBr_2] = [1]/[20]/[0,73]/[0,06]$, à 80°C dans un mélange toluène/DMSO. Dans ces conditions aucune amélioration n'a été observée aussi bien sur le taux de conversion maximum (arrêt de la polymérisation après 26% de conversion) que sur la vitesse de polymérisation. Cette observation est probablement due aux mêmes raisons que celles évoquées précédemment.

Afin de déterminer l'origine de la réticulation des chaînes de PB, un test a été effectué dans les conditions de polymérisation, en remplaçant le macroamorceur par un polybutadiène non bromé. Le monomère a également été retiré du milieu afin d'éliminer l'éventualité d'une présence de radicaux due à une homopolymérisation du monomère. Les conditions utilisées pour cette expérience sont les suivantes : $[PB-OH]/[PMDETA]/[CuBr_2] = [1]/[0,73]/[0,7]$ avec un rapport $Cu(0)/PB = 5,6 \text{ cm/g}_{PB}$.

Dans les conditions de la SET-LRP après un temps de réaction comparable à celui de la réaction polymérisation, une partie du polymère obtenu est insoluble dans le THF on observe des microgels en suspension.

Le même test a également été effectué dans les conditions d'une ATRP en remplaçant le fil de cuivre par Cu(I)Br. Les conditions stœchiométriques ont alors été choisies de manière arbitraire : $[PB-OH]/[PMDETA]/[CuBr_2]/[CuBr] = [1]/[1]/[1]/[1]$, à 50°C dans le toluène. Après un temps de réaction comparable à ce celui de la polymérisation, on constate que le polymère est soluble dans le THF. Celui-ci a donc été caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique (Figure 60). Les résultats de chromatographie montrent qu'il y a très peu de couplage.

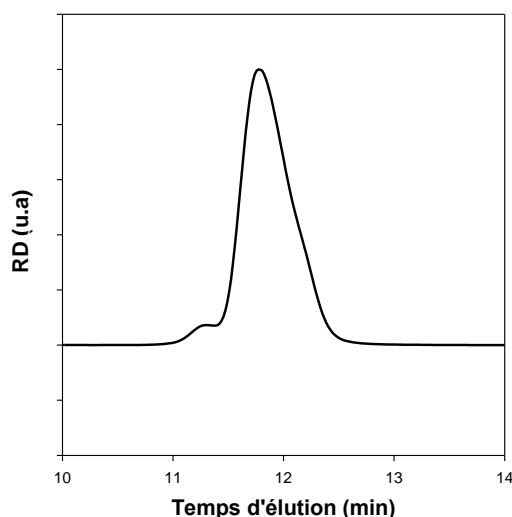


Figure 60: Chromatogramme du polybutadiène après traitement dans les conditions d'une ATRP sans monomère

Au vu de ces résultats on peut donc conclure que la réticulation du copolymère ou celle du polybutadiène d'une manière générale est due à des réactions de couplage inter-chaines catalysées par le complexe Cu(0)/ligand. Une polymérisation par ATRP plutôt que par SET-LRP pourrait donc permettre la synthèse des copolymères à blocs en évitant la réticulation du système.

III.8 Synthèse du copolymère à base de polybutadiène par ATRP

Il a été observé précédemment que la présence de cuivre (0) favorisait la réticulation du polybutadiène. Afin d'optimiser la synthèse des copolymères en évitant la réticulation du copolymère final, des tests de polymérisation de l'ADMIE à partir de PB-Br ont donc été effectués par ATRP dans les conditions suivantes : $[PB-Br]/[ADMIE]/[Me_6TREN]/[CuBr_2]/[CuBr] = [1]/[20]/[1,6]/[0,1]/[1,5]$, toluène, 50°C.

La cinétique de polymérisation est représentée Figure 61, la réaction stagne au bout de 2h de polymérisation avec une conversion maximale de 18%. La conversion est quasiment deux fois plus faible que dans le cas d'une polymérisation par SET-LRP.

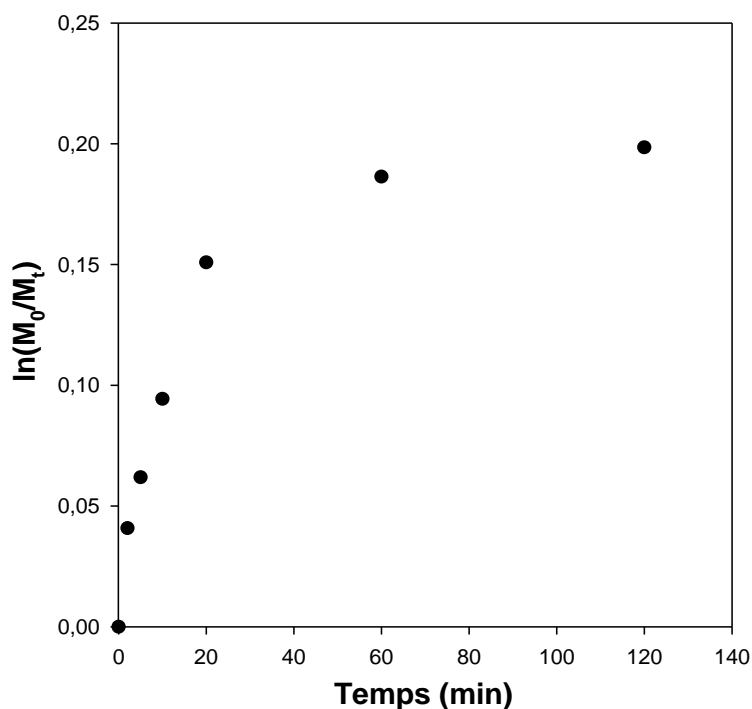


Figure 61: Cinétique de polymérisation de l'ADMIE par ATRP à partir de PB-Br, la réaction stagne à 18% de conversion.

L'analyse en chromatographie d'exclusion stérique d'un échantillon du milieu réactionnel au bout de 15 min de réaction a mis en évidence la présence de chaînes couplées (Figure 62). L'analyse du copolymère final révèle un taux de couplage qui évolue très peu. On peut donc conclure que la présence de cette population de masse molaire double provient de réactions de terminaison par couplage de radicaux qui interviennent très tôt dans le processus de polymérisation et conduisent à un arrêt très rapide de la réaction.

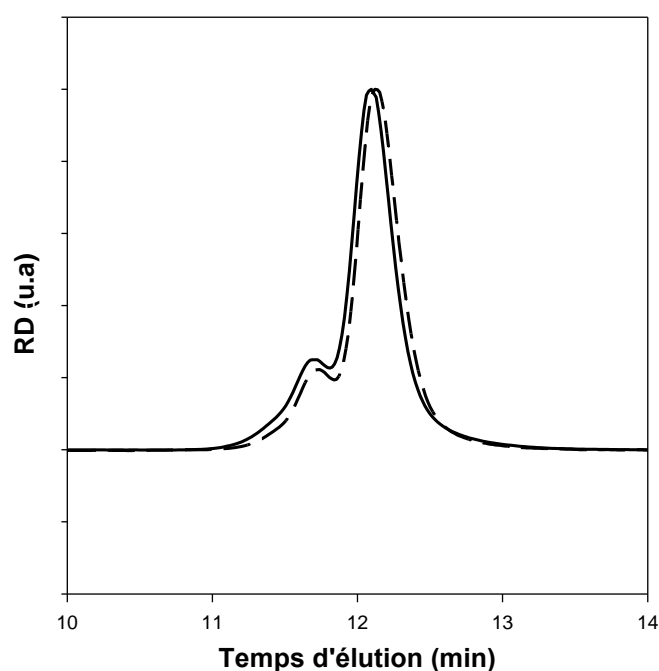


Figure 62: Superposition des chromatogrammes du copolymère PB-b-PADMIE après 15 min de polymérisation (trait discontinu) et du copolymère final (trait continu).

IV Synthèse de copolymères triblocs amphiphiles à base de poly(oxyde d'éthylène) par SET-LRP.

IV.1 Stratégies de synthèse des copolymères triblocs amphiphiles

La synthèse de copolymères triblocs amphiphiles (BAB) peut être envisagée, selon deux stratégies. La première stratégie consiste à synthétiser un copolymère tribloc amphiphile par voie divergente, par exemple, en copolymérisant un monomère par PRDR à partir d'un macroamorceur hydrophile. (Figure 63).

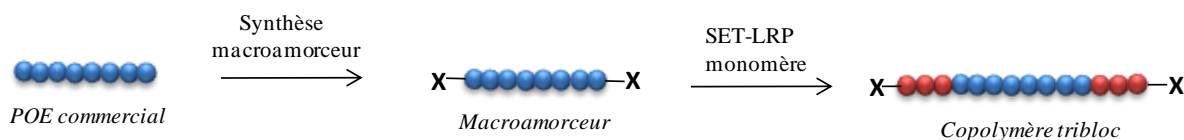


Figure 63: Stratégie de synthèse du copolymère tribloc amphiphile par voie divergente.

La deuxième possibilité pour la synthèse d'un copolymère tribloc associatif est une synthèse par voie convergente. Dans ce cas, les blocs solvophobes et le bloc

solvophile pourraient être synthétisés séparément, puis fonctionnalisés par des fonctions précurseur de chimie click. Enfin le copolymère tribloc amphiphile serait obtenu par réaction click entre les blocs solvophobes et solvophiles (Figure 64).

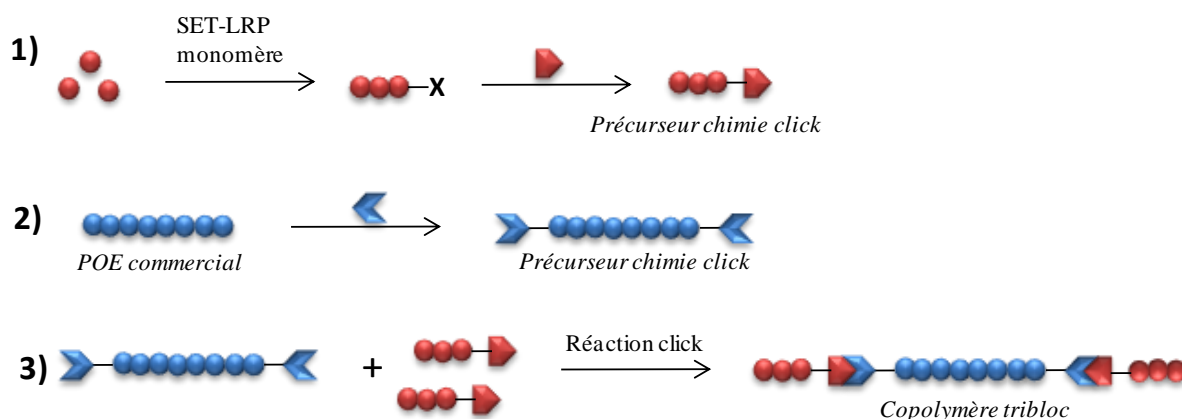


Figure 64: Stratégie de synthèse du copolymère tribloc par voie convergente

Pour la synthèse du copolymère tribloc amphiphile la stratégie de synthèse par voie divergente a été choisie ici, car elle nécessite moins d'étapes de synthèse que celle par voie convergente. La voie de synthèse envisagée est détaillée sur la Figure 65. Elle débute par la synthèse d'un macroamorceur POE par introduction de groupements bromés en extrémité de chaînes d'un POE hydroxytélchélique commercial. La deuxième étape consiste en la synthèse d'un copolymère tribloc hydrophile PAHE-*b*-POE-*b*-PAHE par polymérisation de l'AHE par SET-LRP, puis ce copolymère est rendu amphiphile par estérification des fonctions hydroxyles des blocs PAHE par le chlorure de méthacryloyle. Cette réaction permet également d'introduire des fonctions polymérisables qui permettront de figer par réticulation les structures obtenues par auto-assemblage. Deux POE de masses molaires différentes ont été étudiés l'un de masse molaire 35000 g/mol présenté en annexe et l'autre de masse molaire 12000 g/mol, qui sera présenté dans cette partie. Dans le but d'étudier l'influence de la taille des pétales sur les propriétés physico-chimiques.

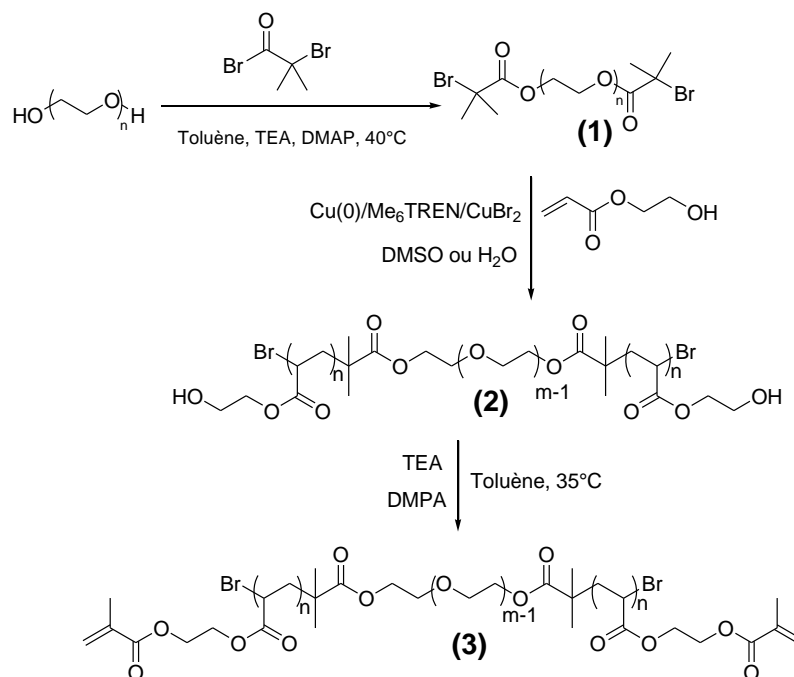


Figure 65 : schéma général de synthèse du copolymère tribloc amphiphile PAME-b-POE-b-PAME

IV.2 Synthèse des macroamorceurs Br-POE₂₇₀-Br

Le macroamorceur de masse molaire 12000 g/mol ($\text{DP}_n = 270$) a été synthétisé à partir d'un α,ω -dihydroxy poly(oxyde d'éthylène) commercial^{1,147}. La synthèse a été effectuée en une seule étape, par estérification des fonctions alcools du α,ω -dihydroxy poly(oxyde d'éthylène) avec le bromure de bromoisobutyryle. La réaction est effectuée en solution dans le toluène à 35°C , en présence de triéthylamine (TEA), avec la N,N-diméthylamino pyridine (DMAP) comme catalyseur pendant 48h.

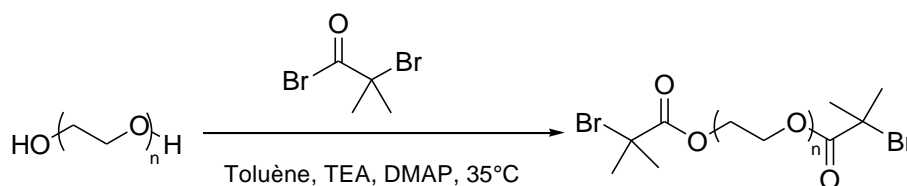


Figure 66: Synthèse du macroamorceur α,ω -dibromopoly(oxyde d'éthylène)

Les macroamorceurs α,ω -dibromopoly(oxyde d'éthylène) purifiés ont été caractérisés par RMN ^1H dans le DMSO- d_6 . Une fonctionnalisation quantitative a été mise en évidence, par la disparition du signal à 4,55 ppm correspondant aux protons des fonctions hydroxyle, et à l'apparition des signaux à 4,26 ppm et 1,89 ppm correspondant respectivement aux protons méthylène proches de la fonction ester et aux deux groupements méthyle des extrémités bromoisobutyrate (Figure 67). Ce

macroamorceur a été utilisé dans la suite de ce travail pour la synthèse du copolymère tribloc amphiphile.

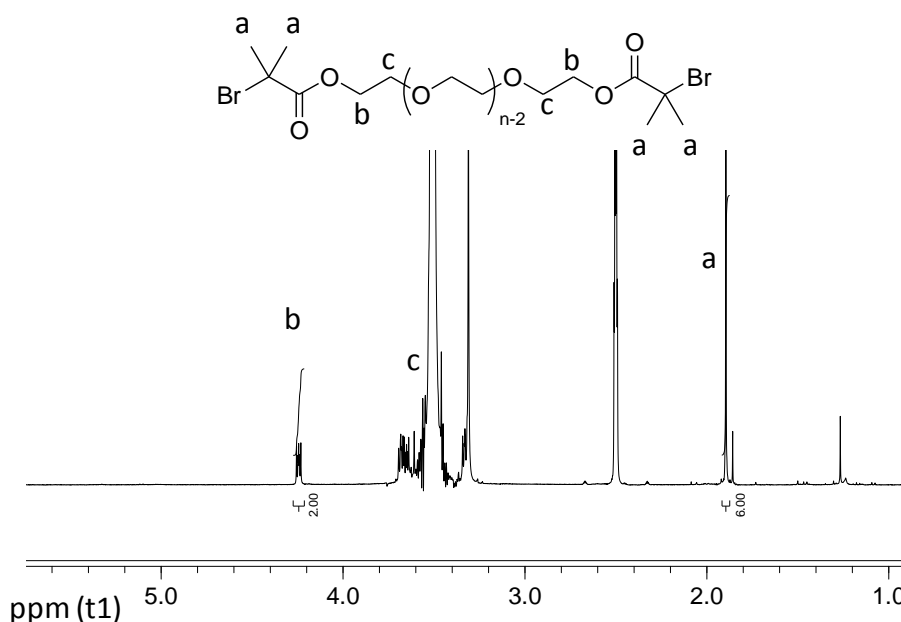


Figure 67: Spectre RMN ^1H du macroamorceur α,ω -dibromopoly(oxyde d'éthylène)

IV.3 Synthèse du tribloc hydrophile PAHE $_7$ -*b*-POE $_{270}$ -*b*-PAHE $_7$ à partir d'un macroamorceur de 12000g/mol.

La synthèse du copolymère tribloc hydrophile PAHE $_7$ -*b*-POE $_{270}$ -*b*-PAHE $_7$ a été effectuée par polymérisation de l'AHE par SET-LRP à partir du macroamorceur α,ω -dibromo poly(oxyde d'éthylène) (Br-POE-Br) de 12000 g/mol, comme présenté sur la Figure 68 :

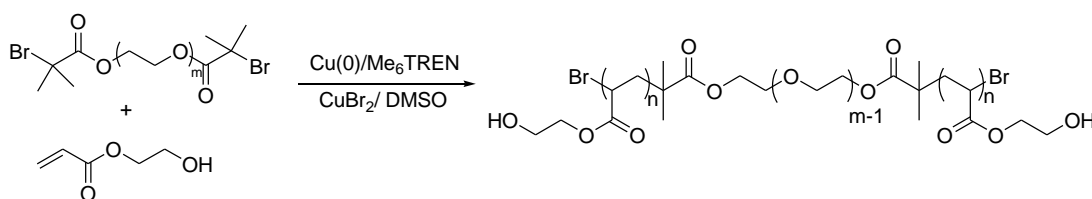


Figure 68: Schéma de synthèse du copolymère tribloc hydrophile PAHE-*b*-POE-*b*-PAHE.

Pour déterminer les conditions de synthèse nous nous sommes référés aux travaux de Nicol et al²⁰, la polymérisation de l'AHE a été effectuée dans le DMSO avec la Me $_6$ TREN comme ligand et en fixant un ratio $[\text{Br-POE-Br}]/[\text{DMSO}] = 1/2$. La réaction a été effectuée à 35°C, car pour des températures inférieures à 35°C il a été observé une séparation de phase entre le POE et le DMSO. La réaction a été catalysée par du fil de

cuivre préalablement activé par traitement à l'acide sulfurique. En effet Nguyen et Percec¹⁴⁸ ont montré que le fait d'activer la surface du cuivre (0) augmentait de manière considérable la vitesse de polymérisation tout en gardant un bon contrôle de la réaction. Une petite quantité de CuBr₂ a également été ajoutée dans le milieu afin d'améliorer le contrôle de la réaction^{26,61,146} par désactivation réversible des radicaux formés au début de la réaction, et ainsi limiter les réactions de terminaisons, notamment par couplage.

Pour le choix de la taille du bloc PAHE nous nous sommes référés aux travaux de Kadam et al¹. en effet ils ont montré que avec des blocs PAME-*b*-POE-*b*-PAME avec un bloc PAME de DP_n= 6 les structures auto-assemblées étaient dynamiques et à l'équilibre thermodynamique. Pour ces raisons nous avons donc visé un DP_n de 7 pour le bloc PAHE afin de trouver un compromis entre une dynamique pas trop rapide et un équilibre relativement rapide des systèmes auto-associés.

Le copolymère triple hydrophile PAHE-*b*-POE-*b*-PAHE a été synthétisé par SET-LRP en utilisant les rapports molaires suivants : [Br-POE-Br] / [AHE] / [Me₆TREN] / [CuBr₂] = [1]/[7]/[0.2]/[0.1] à 35°C dans le DMSO avec un rapport entre la masse de macroamorceur et la longueur du fil de cuivre de 0,8 cm pour 10 g de macroamorceur. Il a été observé des réactions de couplage, lorsque la réaction de polymérisation de l'AHE à partir du macroamorceur α,ω -dibromopoly(oxyde d'éthylène) de M_n=12000 g/mol est conduite sur des temps de réaction très longs (14-24h). Afin de limiter ces réactions de couplages la réaction a été arrêtée au bout de 6h30 de réaction (96% de conversion).

La cinétique de polymérisation a été suivie par RMN ¹H dans le DMSO-d₆, en comparant les signaux des protons des groupements hydroxyles du monomère et du polymère (4,6-5 ppm), avec ceux des protons éthyléniques du monomère (à 5,94, 6,18 et 6,38 ppm). La Figure 69 représente l'évolution du rapport $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps et montre qu'on a une cinétique d'ordre 1 jusqu'à 6h30 de réaction (96% de conversion). Nous avons donc un nombre de radicaux constant dans le milieu et très peu de réaction de terminaison.

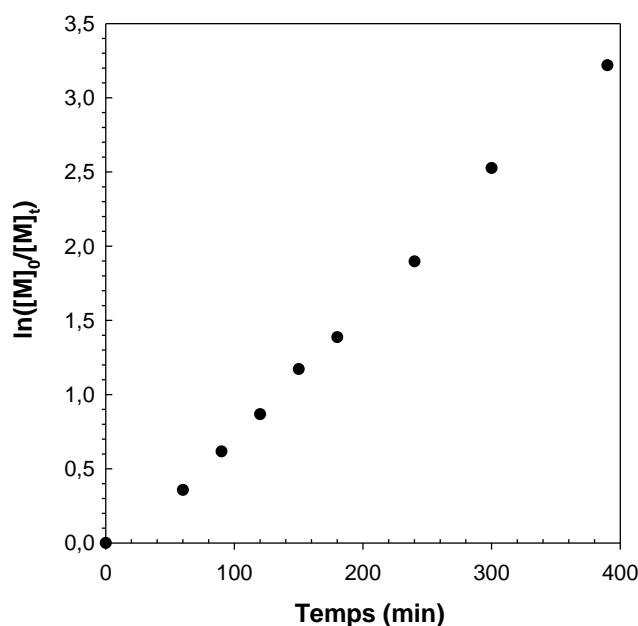


Figure 69: Evolution du rapport $\ln([M]_0/[M]_t)$ en fonction du temps pour la polymérisation de AHE à partir de Br-POE₂₇₀-Br.

Le copolymère obtenu est analysé en spectroscopie RMN ¹H (Figure 70) et en chromatographie d'exclusion stérique (Figure 71). L'analyse en RMN ¹H du copolymère final permet de déterminer le degré de polymérisation moyen en nombre des blocs PAHE en comparant les intégrales des protons méthyliques (H-d,d') du macroamorceur avec celles des protons hydroxyles des blocs PAHE (H-a), celui-ci a été estimé à 6,5. Etant donné que le DP_n visé ici était de 7 et que la polymérisation a été arrêtée à 96%, le DP_n attendu était de 6,7. On peut donc conclure que le degré de polymérisation obtenu est en accord avec celui attendu, et donc que la polymérisation est bien contrôlée.

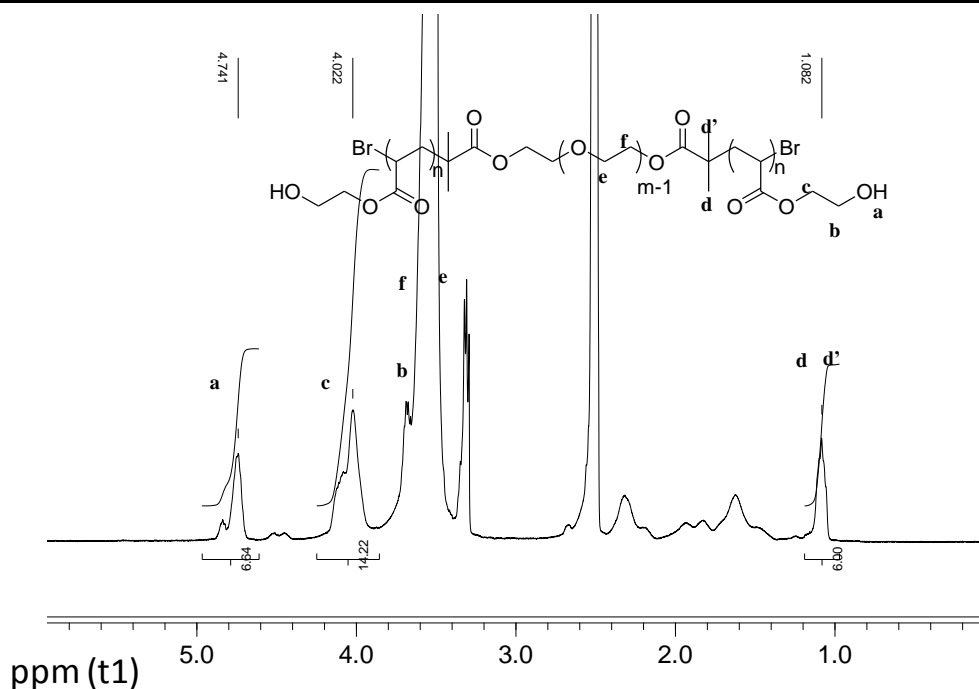


Figure 70: Spectre RMN¹H du PAHE₇-b-POE₂₇₀-b-PAHE₇ dans le DMSO-*d*₆.

L'analyse en chromatographie d'exclusion stérique du copolymère final a mis en évidence la présence d'une quantité de chaînes couplées très faible (Figure 71). La masse molaire moyenne en nombre du copolymère final déterminée par SEC multi-détection dans l'eau est de $M_{n\text{ sec}}=13000$ g/mol, et la masse molaire moyenne théorique attendue à 96% de conversion est de $M_{n\text{ théo}}=13500$ g/mol. Nous avons donc un bon accord entre les masses théoriques et expérimentales. L'analyse en SEC a montré aussi une faible dispersité $\bar{D}=1.12$, ce qui confirme que les réactions de terminaison sont très faibles. Du fait du degré de polymérisation très petit des blocs PAHE visé ($DP_n = 7$), il n'a pas été possible ici de suivre l'évolution de M_n et \bar{D} avec la conversion, car la différence de masse entre le macroamorceur et le copolymère final est trop faible.

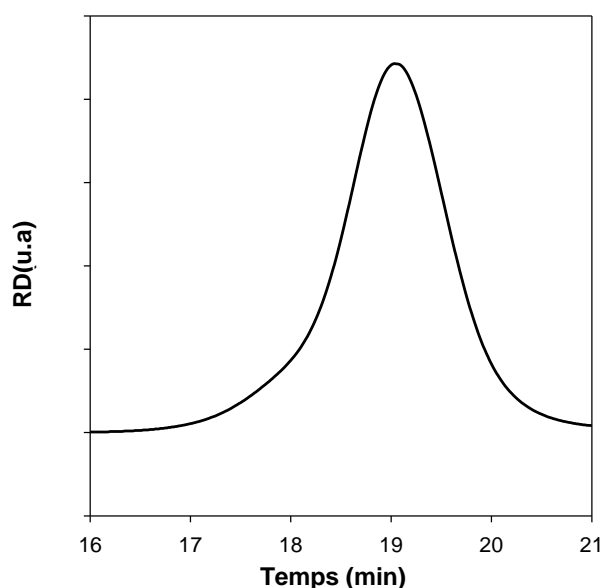


Figure 71: Chromatogramme SEC dans l'eau d'un $\text{PAHE}_7\text{-}b\text{-POE}_{270}\text{-}b\text{-PAHE}_7$ pour lequel la polymérisation de l'AHE a été arrêtée au bout de 6h30 de réaction

IV.4 Synthèse du copolymère tribloc amphiphile $\text{PAME}_7\text{-}b\text{-POE}_{270}\text{-}b\text{-PAME}_7$

L'un des objectifs de cette étude étant de synthétiser des systèmes micellaires dynamiques dont les cœurs hydrophobes sont réticulables ; il est donc nécessaire de synthétiser un copolymère amphiphile porteur de fonctions polymérisables sur les blocs hydrophobes qui permettront de figer les cœurs par réticulation après auto assemblage.

Pour cela le copolymère tribloc triple hydrophile $\text{PAHE-}b\text{-POE-}b\text{-PAHE}$ a été rendu amphiphile par introduction de groupements méthacrylate, par estérification des fonctions hydroxyles des blocs PAHE avec 3 équivalents molaires de chlorure de méthacryloyle, en présence de 3 équivalents molaires de triéthylamine (TEA) et de 0.1 équivalent d'un catalyseur la 4-(N,N-diméthylamino)pyridine dans le toluène (Figure 72).

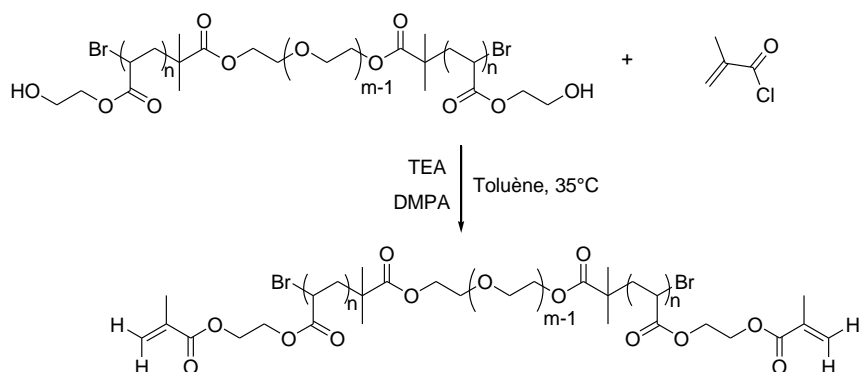


Figure 72: Schéma de synthèse du copolymère tribloc amphiphile PAME-*b*-POE-*b*-PAME.

L'analyse en spectroscopie RMN ^1H du copolymère final (Figure 73) montre que la réaction d'estérification des fonctions alcools est quantitative. On observe l'apparition d'un signal à 1,86 ppm correspondant aux protons méthyliques des groupements méthacrylates, et des signaux à 5,66 et 6,02 ppm attribués aux protons éthyléniques des groupements méthacrylates. On note également la disparition du signal à 4.7 ppm des protons des fonctions hydroxyles.

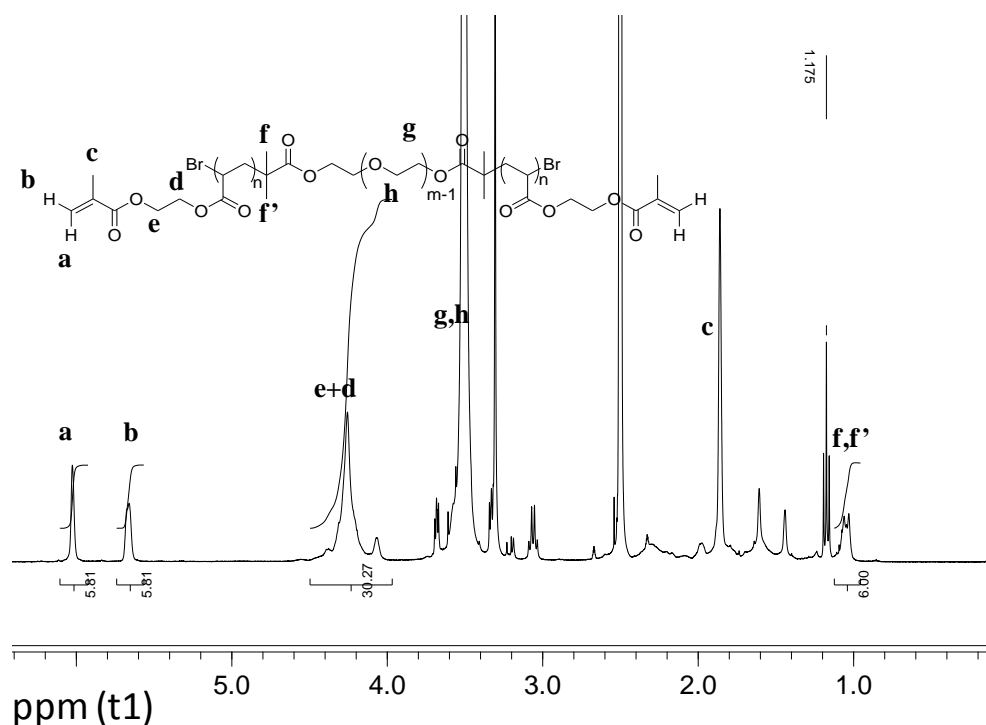


Figure 73: Spectre RMN ^1H du copolymère tribloc amphiphile PAME₇-*b*-POE₂₇₀-*b*-PAME₇ dans le DMSO-*d*₆.

Le degré de polymérisation du copolymère final est déterminé par RMN ^1H , en comparant les intégrales des protons des méthyles (f, f') avec ceux des protons éthyléniques (a, b), et un degré de polymérisation de 5.81 a été estimé pour les blocs

PAME. L'analyse en chromatographie d'exclusion stérique (Figure 74) montre un épaulement dont la fraction massique correspond à environ 30% du polymère final, cependant la dispersité demeure faible ($\bar{D}=1,23$). Cet épaulement présente une masse molaire de 38000 g/mol, alors que le pic principal présente une masse molaire de 17500 g/mol. L'épaulement, dont la masse molaire correspond sensiblement au double de la masse du pic principal, traduit donc la présence de copolymère pentabloc ($\text{PAME}_7\text{-}b\text{-POE}_{270}\text{-}b\text{-PAME}_{14}\text{-}b\text{-POE}_{270}\text{-}b\text{-PAME}_7$) généré par couplage de deux chaînes de copolymère tribloc pendant la réaction d'estérification. Il est donc possible ici que les signaux éthyléniques soient sous estimés à cause des réactions de couplage qui interviennent durant la fonctionnalisation, comme on peut le voir sur le chromatogramme (Figure 74), une partie des fonctions éthyléniques a donc déjà réagi. Lorsqu'on calcule le DP_n à partir des signaux 4-4,2 ppm on obtient un DP_n de 6,7 ce qui est en accord avec celui copolymère $\text{PAHE-}b\text{-POE-}b\text{-PAHE}$.

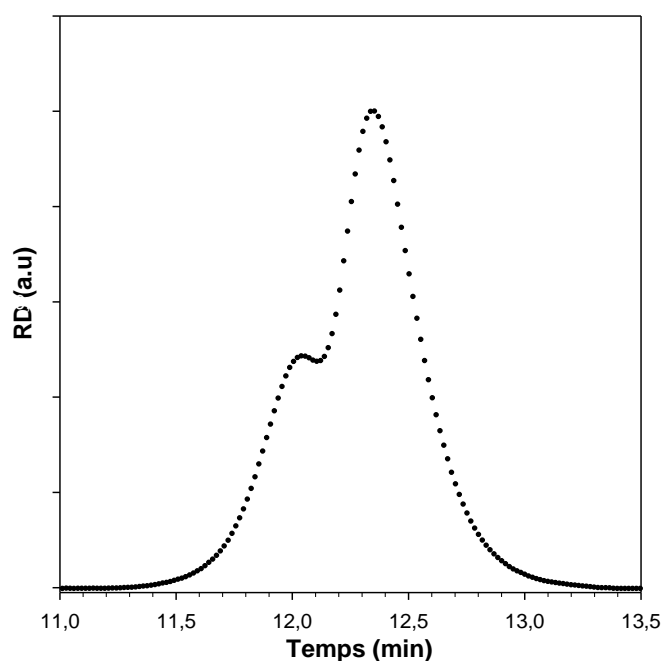


Figure 74: Chromatogramme SEC du copolymère tribloc amphiphile $\text{PAME}_7\text{-}b\text{-POE}_{270}\text{-}b\text{-PAME}_7$ dans le THF.

V Synthèse des fleurs macromoléculaires et des polymères hyperbranchés à partir des copolymères auto-assemblés.

La stratégie utilisée pour la synthèse des fleurs macromoléculaires est la même que celles rapportées dans la littérature. Elle est basée sur l'auto-assemblage et la réticulation de micelles de copolymères triblocs en solution diluée. L'approche employée pour synthétiser des structures arborescentes est identique à la différence qu'on utilise la capacité des micelles de copolymères triblocs à se connecter entre elles pour générer des architectures plus ou moins ramifiées et complexes. Cette stratégie est originale dans la mesure où elle n'a encore jamais été employée dans la littérature dans cette optique.

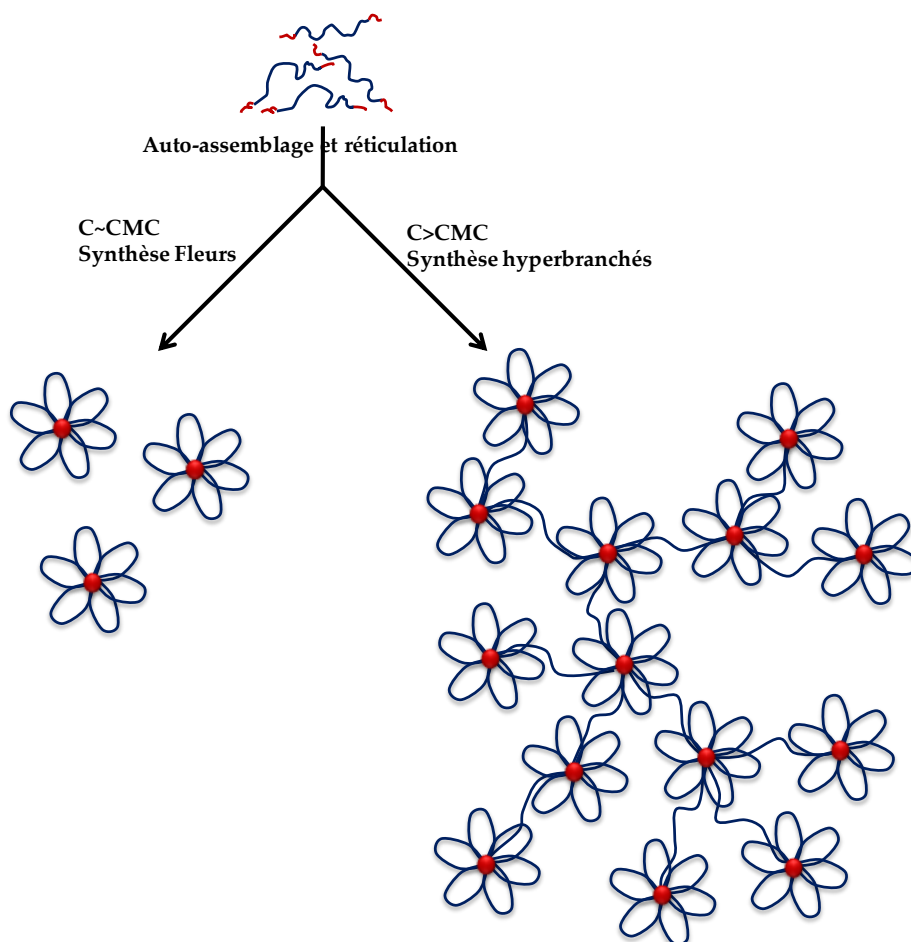


Figure 75: Schéma illustrant la synthèse des fleurs et des hyperbranchés macromoléculaires par auto-assemblage et réticulation

Kadam et al¹. ont montré qu'à une concentration de 1 g/L les structures obtenues après réticulation de copolymères PAME₇-*b*-POE₂₇₀-*b*-PAME₇ en solution aqueuse sont majoritairement constituées de « fleurs » et à 10 g/L les objets sont interconnectés pour former des structures hyperbranchées macromoléculaire (« HyperMac »). Pour cette étude, nous avons uniquement travaillé sur le copolymère tribloc PAME₇-*b*-POE₂₇₀-*b*-PAME₇ (M_n = 13500 g.mol⁻¹) en solution aqueuse. Nous avons donc choisi de réticuler des solutions à 1 g/L afin d'obtenir

majoritairement des fleurs et à 4, 8 et 12 g/L pour synthétiser des HyperMacs présentant divers degrés de branchements.

Au cours de travaux antérieurs, il a été montré pour la synthèse des fleurs à partir PAME₆-*b*-POE₂₀₀-*b*-PAME₆ et en présence de DMPA que la photoréticulation n'était pas quantitative¹. Nous avons donc, dans un premier temps, tenté d'optimiser la réticulation, en jouant sur la quantité de photo-amorceur. Malgré cette optimisation, nous avons constaté que certaines fonctions méthacrylates pouvaient être encore présentes après irradiation UV et étaient probablement responsables de réactions de réticulation des structures hyperbranchées lors du chauffage des solutions concentrées. Nous avons tenté d'éliminer les doubles liaisons résiduelles en ajoutant un agent électrophile après réticulation.

La caractérisation des propriétés structurales et physico-chimiques de ces architectures originales fera l'objet d'un chapitre ultérieur.

V.1 Effet de la quantité de photo-amorceur sur l'efficacité de la réticulation du système

Pour cette étude différentes solutions de copolymère à 1 g/L (toutes issues de la même solution mère) ont été préparées, avec différentes quantités de photo-amorceur (0, 10, 20, 30, 40, 60, et 100 équivalents par micelle). Les solutions ont été irradiées 90s, avec une intensité de 250 mW/cm². Les résultats des caractérisations en diffusion statique de la lumière de ces différentes solutions, avant et après réticulation sont présentés sur Figure 76. On observe une légère augmentation de la masse molaire des solutions non réticulées, avec l'ajout du photo-amorceur. On peut cependant noter que cette augmentation n'est pas proportionnelle à la quantité de photo-amorceur.

Après réticulation, les solutions ont été diluées d'un facteur 10, afin de vérifier l'efficacité de la stabilisation des micelles. Les micelles partiellement ou non-réticulées seront sensibles à l'effet de la dilution, ce qui se caractérisera par une diminution de la masse molaire due à la dissociation des micelles. On constate que seule la solution réticulée avec 10 équivalents de photo-amorceur présente une telle diminution de la masse molaire lorsque celle-ci est diluée d'un facteur 10. On peut donc en déduire que pour notre système 10 équivalents de photo-amorceur ne suffisent pas pour permettre de stabiliser efficacement les micelles.

Pour des quantités de DMPA supérieures à 20 équivalents par micelle, on observe, après dilution, une augmentation de la masse molaire des micelles

réticulées. Il est probable qu'on assiste à une réorganisation des micelles lors de cette étape comme dans le cas de systèmes analogues à base de copolymères diblocs^{1,149}.

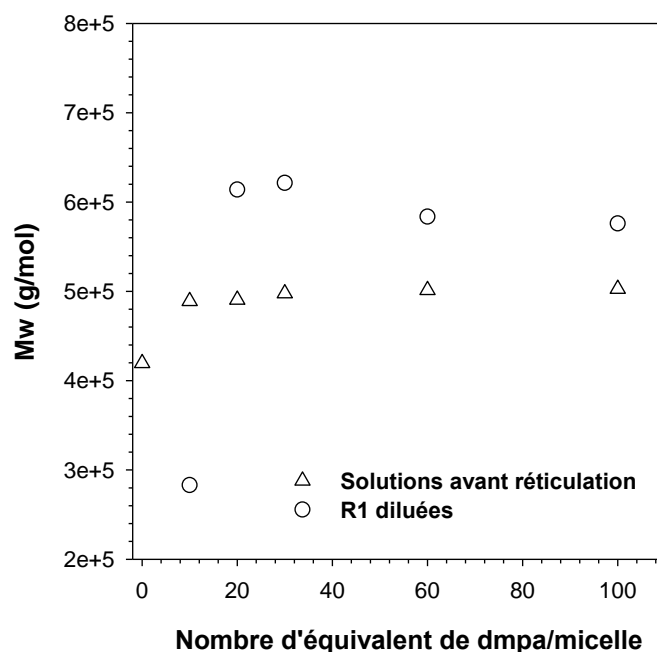


Figure 76 : Evolution des masses molaires des micelles en fonction de la quantité de photo-amorceur par micelle avant et après réticulation puis dilution au 1/10^{ème}.

L'étude en diffusion dynamique de la lumière des différentes solutions a permis de déterminer les rayons hydrodynamiques des micelles, les résultats sont présentés sur la Figure 77. Cette étude montre également une légère augmentation de taille des micelles due à l'incorporation des molécules de DMPA aux cœurs des micelles. Après irradiation UV, la solution réticulée avec 10 équivalents de photo-amorceur présente une diminution de la taille des micelles avec la dilution confirmant le résultat précédent. En revanche, à partir de 20 équivalents de photo-amorceur par micelles la taille des objets reste constante aux alentours de $R_h = 14$ nm avant ou après photo-réticulation.

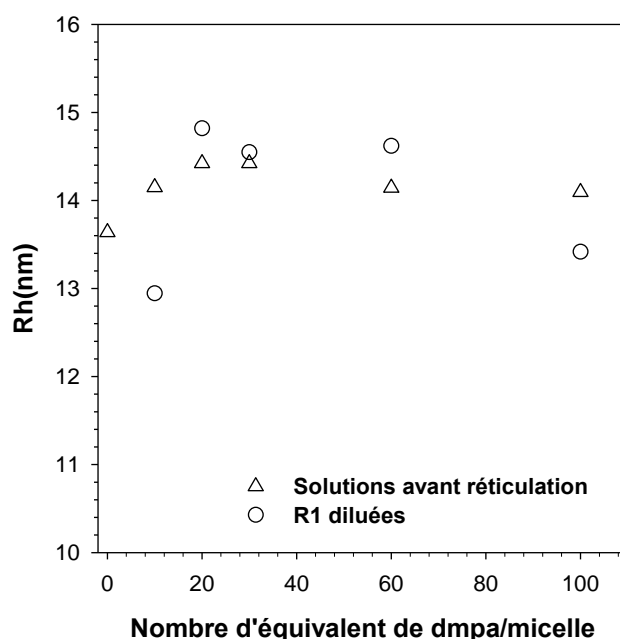


Figure 77 : Evolution des rayons hydrodynamiques des micelles en fonction de la quantité de photo-amorceur par micelle avant et après réticulation puis dilution au 1/10^{ème}.

Les différentes solutions réticulées ont également été étudiées par spectroscopie RMN ^1H dans CDCl_3 (un bon solvant des deux blocs qui permet la dissociation des micelles non réticulées). Pour cela après réticulation les solutions ont été lyophilisées, et les produits obtenus ont ensuite été mis en solution dans CDCl_3 . Pour l'étude des résultats de la RMN ^1H nous nous sommes intéressés uniquement à la zone de déplacements chimiques dans laquelle apparaissent les protons éthyléniques (Figure 78). On observe une disparition des signaux caractéristiques des protons vinyliques après photo-réticulation indiquant la polymérisation des fonctions méthacrylates. Le nombre de fonctions méthacrylates résiduelles diminue avec la quantité de photo-amorceur initialement introduite dans les micelles.

On constate que pour la solution réticulée avec 10 équivalents de photo-amorceur la proportion d'unimères est plus importante que pour les solutions réticulées avec une quantité plus importante de photo-amorceur. Cette observation nous permet donc de conclure ici que les micelles réticulées avec 10 équivalents de photo-amorceur sont partiellement réticulées, ce qui explique la dissociation observée lorsque cette solution est diluée.

Pour les solutions réticulées avec une quantité de photo-amorceur supérieure à 10 équivalents, on constate d'une manière générale qu'il reste des traces de fonctions méthacrylates. Il est cependant impossible de quantifier précisément ces fonctions

puisque le cœur réticulé devient "solide" à la fréquence de travail de la RMN ce qui se traduit par un élargissement important des signaux qui se confondent avec la ligne de base. Seules les fonctions encore très mobiles donnent un signal visible. Le fait qu'après réticulation les micelles ne se dissocient pas à la dilution nous laisse penser qu'une très grande majorité des blocs hydrophobes sont incorporés aux cœurs réticulés des micelles. Cependant, on ne peut pas exclure qu'une faible quantité de blocs hydrophobes puissent diffuser hors des cœurs. Les structures des micelles obtenues pourraient alors être représentées comme sur la Figure 79.

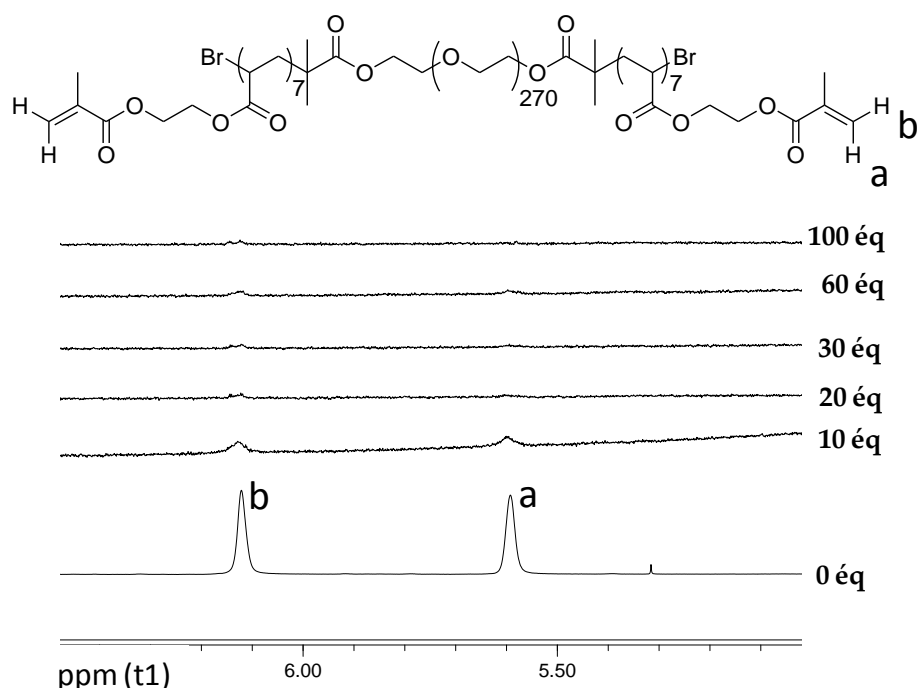


Figure 78 : Superposition des spectres RMN¹H (CDCl₃) des copolymères triblocs non réticulés et réticulés à 1g/L en fonction de la quantité de photo-amorceur par micelle.

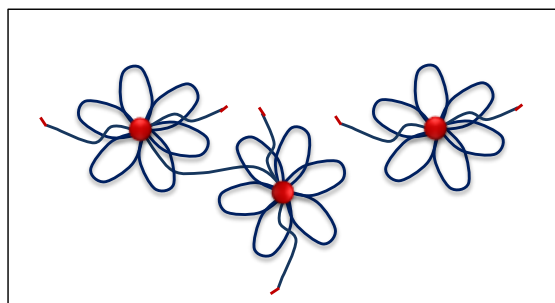


Figure 79 : Structures possibles des micelles obtenues après réticulation avec des quantités de photo-amorceur supérieures à 10 équivalents.

V.2 Elimination des fonctions méthacrylates résiduelles

Afin d'éliminer toutes les fonctions méthacrylates résiduelles après réticulation, plusieurs méthodes ont été testées, tel que l'ajout d'un inhibiteur dans le milieu, le recuit de la solution diluée après réticulation, la variation du temps d'irradiation, et le traitement au dibrome de la solution. Nous présenterons ici uniquement les résultats obtenus par traitement des solutions au dibrome, car ces tests ont donné de meilleurs résultats. Le dibrome est connu pour donner des réactions d'addition électrophiles très rapides sur les doubles liaisons éthyléniques. Nous espérons, par ce traitement, inhiber la capacité des doubles liaisons résiduelles à donner des réactions de réticulation incontrôlées conduisant au pontage des objets lors d'un chauffage des solutions à forte concentration.

Nous avons dans un premier temps vérifié l'efficacité et la vitesse de réaction d'addition du dibrome sur des fonctions éthyléniques du copolymère non réticulé. Pour ce faire, une solution de copolymère à 12 g/L (5mL) a été préparée dans le D₂O, puis caractérisée par spectroscopie RMN ¹H. 10μL de dibrome ont été ajoutés dans le milieu, la cinétique de réaction a été suivie par RMN ¹H. Comme on peut le voir sur la Figure 80 la réaction est très rapide et quantitative, car au bout de 5 min de réaction il n'y a plus aucune trace de protons éthyléniques. Il a été cependant constaté au bout de quelques heures que le milieu réactionnel devient très acide (pH=2-3), dû certainement à la formation d'acide bromhydrique (HBr) dans le milieu pendant et après la réaction, à cause de l'excès de dibrome.

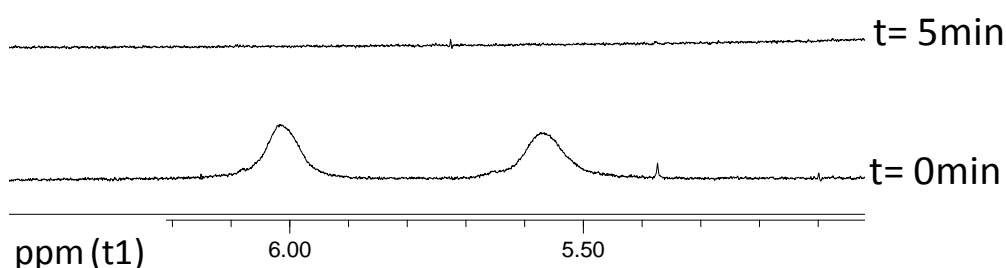


Figure 80 : Etude de l'efficacité et de la cinétique de réaction du bibrome sur les fonctions éthyléniques du copolymère à 12 g/L dans le D₂O

Le même test a ensuite été effectué sur une solution de copolymère réticulé à 12 g/L (R12) dans le D₂O, avec 20 équivalents de photo-amorceur. Avant ajout de dibrome, l'analyse en spectroscopie RMN ¹H de la solution réticulée a permis de mettre en évidence la présence de protons éthyléniques résiduels (Figure 81). Comme observé précédemment le milieu réactionnel devient acide en fin de réaction. Pour

tenter de résoudre ce problème d'acidité, le dibrome a été ajouté en quantité stœchiométrique par rapport aux fonctions éthyléniques en considérant que toutes les fonctions éthyléniques sont présentes. Avant ajout de dibrome le pH est de 7, après ajout de dibrome celui-ci passe à 6 après 2h de réaction, puis à 4 après 3h de réaction. L'excès de dibrome a ensuite été neutralisé par ajout de 1,2 éq de bicarbonate de sodium par rapport au dibrome. Le pH du milieu réaction remonte à 7 pour se stabiliser à 6.

L'analyse en spectroscopie RMN ^1H de la solution réticulée à 12 g/L avant et après traitement au dibrome (Figure 81), montre bien la disparition des signaux des protons éthyléniques. Ce traitement est donc efficace pour l'élimination des doubles liaisons résiduelles du milieu mais, il a été observé une forte diminution de la viscosité des échantillons traités au dibrome, probablement due à une dégradation de l'échantillon par hydrolyse des fonctions ester.

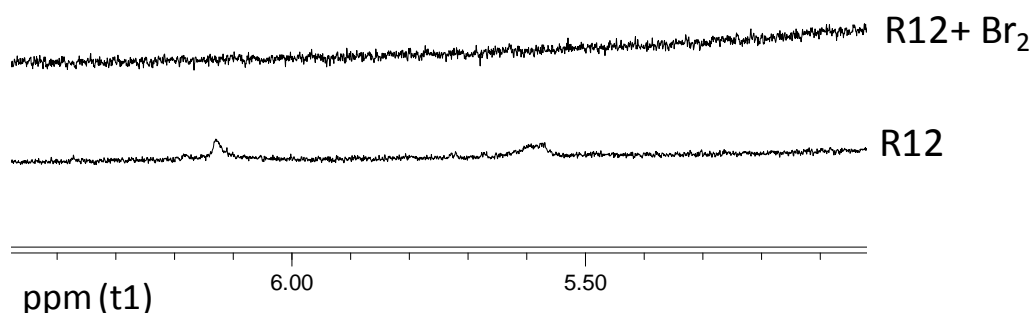


Figure 81 : Elimination des fonctions éthyléniques résiduelles après réticulation par ajout de dibrome.

Pour la suite de cette étude, tous les systèmes micellaires ont été réticulés avec 20 équivalents de photo-amorceur par cœur micellaire et n'ont pas été traités par addition de dibrome car les caractérisations physico-chimiques ont été menées à température ambiante ; conditions dans lesquelles la présence de double liaisons résiduelles n'entraîne pas de pontage incontrôlé des objets à forte concentration.

VI Conclusion :

L'un des objectifs de ce chapitre était de présenter la synthèse de deux types de copolymères triblocs associatifs. L'un auto-assemblable dans l'eau (à base de POE) et l'autre auto-assemblable dans l'heptane (à base de polybutadiène). Pour cela nous avons donc synthétisé avec succès des macroamorceurs de PRDR, à partir de poly(oxyde d'éthylène)s commerciaux de masses molaires 12000 g/mol, et de

polybutadiène de masses molaires 14000 et 37000 g/mol, obtenu par polymérisation anionique.

Après avoir synthétisé l'acrylate de diméthylmaléimidoéthyle avec succès avec un rendement de 92%, nous avons montré que celui-ci pouvait être polymérisé de manière contrôlée par SET-LRP jusqu'à des taux de conversion inférieurs à 70%. Les essais de synthèse des copolymères associatifs à base polybutadiène ont mis en évidence des réactions de réticulation principalement dues à des réactions de couplage des doubles liaisons catalysées par le complexe cuivre(0)/ligand. Cette réticulation du copolymère est aussi probablement due à la microstructure du bloc polybutadiène, qui est largement constituée d'enchainements -1,2.

Un des moyens de résoudre les problèmes observés lors de la synthèse des copolymères associatifs à base de polybutadiène, est d'envisager une stratégie de synthèse par voie convergente de type « click ». L'avantage d'une synthèse par click permettrait pour la synthèse des copolymères à base de polybutadiène d'éviter les réactions de transfert au polymère et ainsi d'éviter les réactions de couplage.

Dans le cas des copolymères associatifs à base de POE, la synthèse du copolymère tribloc $\text{PAHE}_7\text{-}b\text{-POE}_{270}\text{-}b\text{-PAHE}_7$ à partir du macroamorceur de $M_n=12000$ g/mol a été effectuée de manière contrôlée par SET-LRP.

Le copolymère associatif $\text{PAME}_7\text{-}b\text{-POE}_{270}\text{-}b\text{-PAME}_7$, obtenu à partir du macroamorceur de $M_n=12000$ g/mol, a été auto-assemblé en solution aqueuse et photo-réticulé à différentes concentrations afin d'obtenir des architectures complexes de type "fleurs" et hyperbranchées. L'efficacité de la réticulation des cœurs micellaires a été étudiée par spectroscopie RMN ^1H et diffusion de la lumière. L'optimisation des conditions de photo-réticulation des cœurs micellaires a permis de dégager un rapport DMPA/micelle optimum de 20. Dans le chapitre suivant nous présenterons donc uniquement les caractérisations et mesures physico-chimiques effectuées à partir de ce copolymère précurseur et des architectures résultant de son auto-association.

Chapitre 3 : Caractérisation des polymères associatifs et des architectures macromoléculaires de type fleurs et hyperbranchées

I Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons présenté la synthèse des fleurs et des structures hyperbranchées obtenues par auto-assemblage en solution de copolymères amphiphiles triblocs et photoréticulation de leurs cœurs micellaires. Les structures obtenues après réticulation seront notées RX, où X représente la concentration en g/L à laquelle la solution a été réticulée. Dans ce chapitre nous nous intéresserons à la fois aux propriétés structurales et rhéologiques de ces architectures sur une large gamme de concentration s'étendant du régime dilué au régime semi-dilué. Les propriétés des fleurs seront comparées à celles d'étoiles de longueurs de bras et de pétales identiques. Les propriétés des polymères hyperbranchés à base de fleurs seront comparées à celles de polymères hyperbranchés à base de chaînes linéaires obtenus par des voies de synthèse plus classiques rapportées dans la littérature. Ce chapitre est divisé en trois parties :

Une première partie bibliographique sur la caractérisation par diffusion de la lumière et par rhéologie de copolymères associatifs à base de POE en solution diluée et concentrée. Cette partie présentera également les propriétés en solution de structures hyperbranchées macromoléculaires.

La deuxième partie quant à elle se focalisera sur la caractérisation, et l'étude des propriétés en solution diluée et concentrée du copolymère tribloc amphiphile PAME₇-*b*-POE₂₇₀-*b*-PAME₇ avant photoréticulation.

Enfin la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la caractérisation et à l'étude des propriétés en milieu dilué et concentré des architectures obtenues après réticulation.

II Bibliographie

II.1 Auto-association de copolymères à blocs amphiphiles

Les copolymères associatifs sont constitués d'au moins deux blocs de nature chimique différente, liés chimiquement. Lorsque ces copolymères sont mis en solution dans un solvant sélectif les blocs solvophobes s'associent et forment dans le cas le plus simple des micelles sphériques, avec un cœur constitué des blocs solvophobes, et une couronne de blocs solvophiles⁶⁹. Les copolymères à blocs amphiphiles peuvent présenter différentes structures parmi lesquelles, on peut distinguer les copolymères diblocs (AB) et les copolymères triblocs (BAB), possédant un bloc hydrophile (A) et un bloc hydrophobe (B). Lorsque ces copolymères sont dissous dans l'eau ils conduisent à des micelles de structures différentes. Les diblocs forment des micelles de type « étoiles », alors que les copolymères triblocs forment des micelles « fleurs »¹⁵⁰.

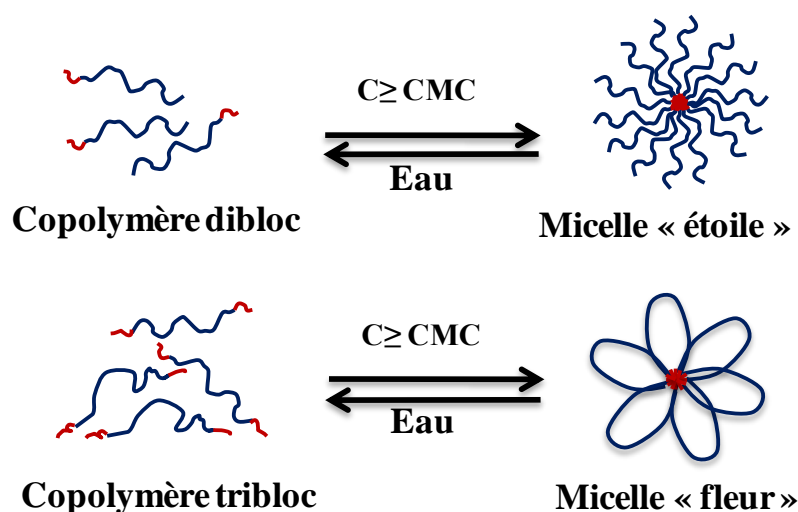


Figure 82: Micellisation des copolymères diblocs et triblocs amphiphiles en phase aqueuse

La formation de ces différents types de micelles a été mise en évidence par Séréno et al.¹⁵¹ en comparant les facteurs de forme et de structure obtenus par des mesures de diffusion des neutrons aux petits angles, pour des solutions de copolymères amphiphiles dibloc (α -POE 5K) et tribloc (α,ω -POE 10K) modifiés hydrophobiquement par des chaînes alkyles, ils s'avèrent être comparables.

Contrairement à ce qui est observé dans le cas de tensio-actifs moléculaires, les micelles de copolymères amphiphiles à blocs peuvent être cinétiquement « gelées », c'est à dire qu'il n'y a pas d'échange d'unimères entre micelles, le système est alors hors équilibre. Pour que ces micelles soient à l'équilibre thermodynamique, il faut qu'il y ait un échange d'unimères entre elles, dans ce cas elles sont dites « dynamiques »¹⁵². Le processus d'échange d'unimères a été décrit par Halperin et

Alexander¹⁵³, il se déroule en trois étapes. D'abord, le bloc solvophobe doit sortir du cœur et créer une interface avec le solvant puis il doit diffuser à travers la couronne solvophile. La chaîne de copolymère diffuse ensuite à travers le solvant avant de se réinsérer dans une nouvelle micelle. Il convient d'indiquer que dans la suite de ce travail nous ne considérerons que des systèmes à l'équilibre thermodynamique dans l'eau pour lesquels la cinétique d'échange d'unimères est très rapide (de quelques millisecondes à quelques secondes).

Les micelles de copolymères sont alors généralement caractérisées par leur concentration micellaire critique (CMC ; concentration au-delà de laquelle les unimères s'auto-assemblent en micelles), leur nombre d'agrégation (N_{ag} ; nombre de blocs hydrophobes par cœur micellaire), leur taille (R_h ou R_g) et dans certains cas, par le temps de séjour des blocs hydrophobes dans les micelles (τ).

La CMC est liée à la balance hydrophile/ lipophile (HLB), qui elle-même dépend de la nature chimique des blocs et de leurs longueurs respectives. Booth et al¹⁵⁴⁻¹⁵⁶ ont montré expérimentalement que la CMC des systèmes à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et de poly(oxyde de butylène) diminue lorsque la taille du bloc hydrophobe augmente. Cette observation a également été faite par Laflèche¹⁵⁷ et Renou¹⁵⁸ sur des POE modifiés hydrophobiquement par des chaînes alkyles de tailles différentes. Des résultats similaires ont été obtenus par Piogé et al¹⁴⁷. sur des copolymères diblocs poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(acrylate d'éthyle). Ils ont montré que, pour une taille de POE constante ($DP_n \approx 110$), lorsque le degré de polymérisation du bloc solvophobe PAE passe de 8 à 15 la CMC passe de 0,15 à 0,015 g.L⁻¹ (les micelles restant toujours à l'équilibre thermodynamique).

La HLB influence également le nombre d'agrégation et la taille des micelles. Renou et al¹⁵⁸. et Laflèche et al¹⁵⁷. ont montré sur des polymères POE-alkyle que le nombre d'agrégation et la taille des micelles augmentent avec la longueur de la chaîne alkyle (Figure 83). Une évolution similaire a été mise en évidence sur de nombreux copolymères à blocs à base de POE associé à des blocs hydrophobes de type poly(oxyde de propylène)¹⁵⁵, poly(oxyde de butylène)¹⁵⁵ ou poly(acrylate d'éthyle)¹⁴⁷.

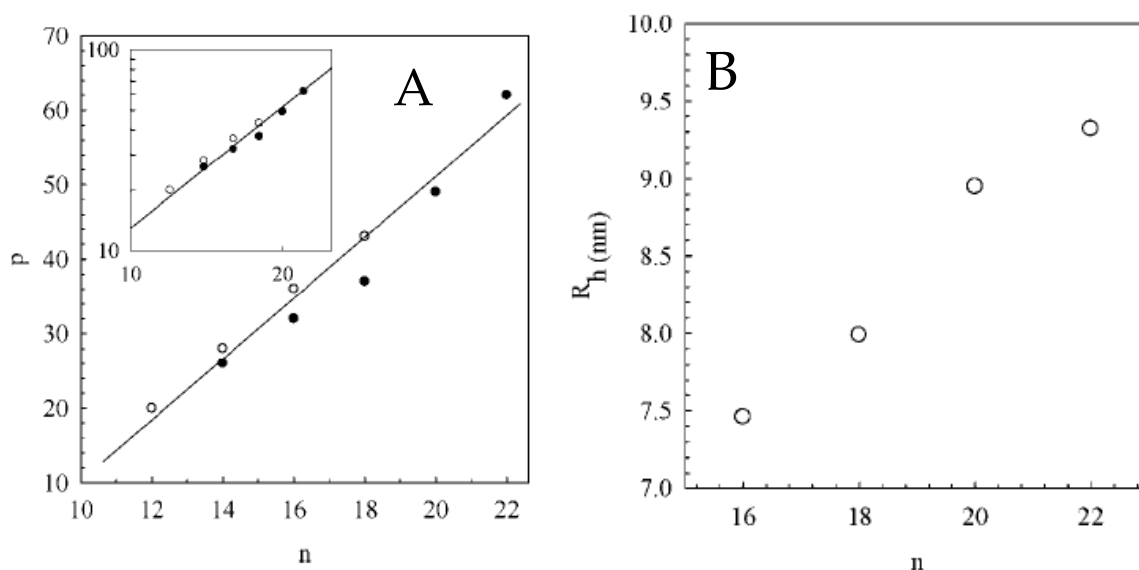


Figure 83: (A) Evolution du nombre d'agrégation de micelles de polymères POE-alkyle en fonction de la longueur de la chaîne alkyle, symboles fermés : données obtenues par Renou et al.¹⁵⁸, symboles ouverts : données obtenues par Laflèche et al.¹⁵⁷. (B) Evolution du rayon hydrodynamique en fonction de la longueur de la chaîne alkyle¹⁵⁸

Dans le cas des copolymères à blocs à base de POE et de PAME, Puaud et al.¹⁵⁹ ont mesuré une CMC de l'ordre de 0,04 g.L⁻¹, un Nag de 30 et un Rh de 9 nm pour des micelles étoiles de copolymère dibloc POE₁₂₀-b-PAME₇. Kadam et al.¹ ont mesuré une CMC de 0,1 g.L⁻¹, un Nag de 62 et un Rh de 13 nm pour des micelles de type "fleur" obtenues par auto-association d'un copolymère tribloc PAME₆-b-POE₂₀₀-b-PAME₆ dans l'eau.

En plus des paramètres intrinsèques au système, l'auto-association peut également être modulée par des paramètres externes comme la température ou la concentration. Expérimentalement l'influence de ces paramètres sur le nombre d'agrégation (Nag) dépend du système. Zhou et al.¹⁶⁰ ont montré que, pour des systèmes thermosensibles comme les pluronics® (copolymères à base de POE et de poly(oxyde de propylène)), le nombre d'agrégation est indépendant de la concentration, mais fortement influencé par la température en raison du caractère plus ou moins hydraté du PPO. A basse température, les blocs PPO sont fortement hydratés et hydrophiles alors qu'à haute température, les liaisons hydrogènes formées avec l'eau se rompent rendant le bloc PPO hydrophobe. Ceci a été confirmé par les travaux de Booth¹⁵⁵ sur d'autres pluronics diblocs et triblocs. D'autre part, Sommer et al.¹⁶¹ ont mis en évidence un effet de la concentration sur Nag uniquement à forte concentration pour des POE modifiés hydrophobiquement par des chaînes alkyles. Ces observations ont été confirmées par Yamazaki et al.¹⁶² et Laflèche et al.¹⁶³

sur le même type de polymère ou encore par Puaud et al.¹⁴⁹ sur des copolymères POE₁₂₀-*b*-PAME₇.

II.2 Caractérisation structurale par diffusion de la lumière des copolymères à base de POE

II.2.1 Copolymères diblocs

Comme nous venons de le voir les copolymères amphiphiles peuvent former des micelles dynamiques en solution. La diffusion de la lumière est une technique expérimentale qui permet de suivre ce phénomène d'association^{157-158,163-164}. En effet l'intensité diffusée est proportionnelle à la masse molaire des particules en solution. Le suivi de l'évolution de l'intensité en fonction de la concentration en polymère nous renseigne donc sur son comportement en solution. Renou et al.¹⁵⁸ ont ainsi pu suivre la structuration dans l'eau des copolymères diblocs à base de POE modifiés hydrophobiquement par des chaînes alkyles de différentes longueurs (Figure 84). Le processus de micellisation des copolymères diblocs peut être décrit de la manière suivante :

pour $C < \text{CMC}$, l'intensité diffusée est faible et la masse molaire mesurée correspond à celle des unimères en solution.

pour $C \geq \text{CMC}$ l'intensité diffusée donc la masse molaire augmente due à l'association des unimères sous forme de micelles.

Le rapport KC/I_r qui correspond à l'inverse de la masse molaire apparente des diffuseurs reste alors quasiment constant sur une gamme large de concentration, signe que les micelles conservent constant leur nombre d'agrégation ce qui est typique d'un mécanisme d'association fermée.

A plus forte concentration, le rapport KC/I_r augmente à cause des interactions répulsives entre les micelles qui diminuent la compressibilité osmotique, les deux grandeurs étant reliées par l'équation 1 :

$$\frac{KC}{I_r} = \frac{1}{RT} \frac{d\pi}{dC} \quad \text{Eq 39}$$

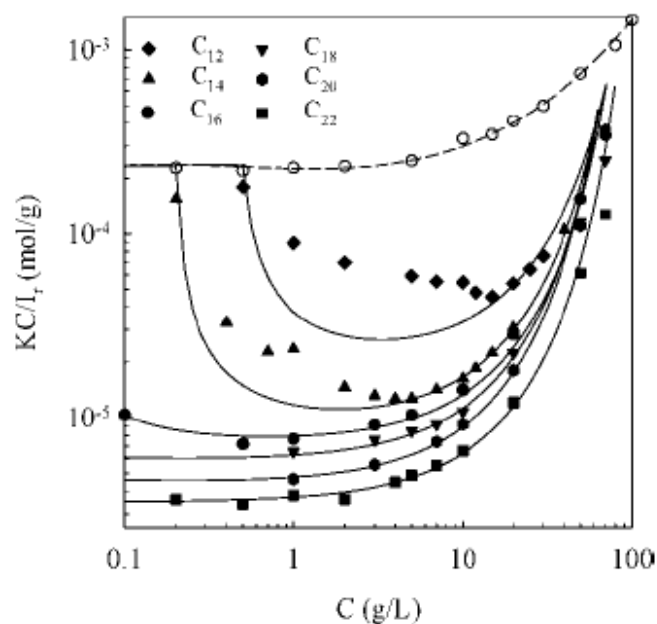


Figure 84: Evolution du rapport KC/I_r en fonction de la concentration en polymère pour des micelles étoiles à base de POE modifiés hydrophobiquement par des chaînes alkyles de différentes longueurs et pour le POE non fonctionnalisé (symboles ouverts). Les lignes continues sont les prédictions du modèle de Carnahan-Starling modifié pour prendre en compte la CMC¹⁵⁸.

D'un point de vue structural les systèmes micellaires en étoile peuvent être comparés à des étoiles de polymère. La différence est que, pour ces dernières, les bras sont liés de manière covalente au cœur, il n'y a par conséquent aucun échange d'unimères. Récemment Puaud et al.¹⁵⁹ ont utilisé la diffusion statique de la lumière pour comparer des micelles de copolymères diblocs et des étoiles de polymères obtenues par auto-assemblage et photo-réticulation des cœurs de copolymères diblocs POE₁₂₀-*b*-PAME₇. La Figure 85 représente la variation du nombre d'agrégation apparent des systèmes en fonction de la concentration. A faible concentration N_{ag} apparent varie très peu. Lorsque la concentration augmente l'intensité diffusée diminue à cause des interactions répulsives (diminution de la compressibilité osmotique). L'intensité diffusée par les micelles et les étoiles tend vers les mêmes valeurs (Figure 85) indiquant ainsi une même compressibilité osmotique à forte concentration, qui plus est, identique à celle du POE précurseur. Cela s'explique par le fait qu'à forte concentration la contribution des cœurs hydrophobes à l'intensité diffusée devient négligeable et qu'on ne mesure que la compressibilité osmotique des segments POE.

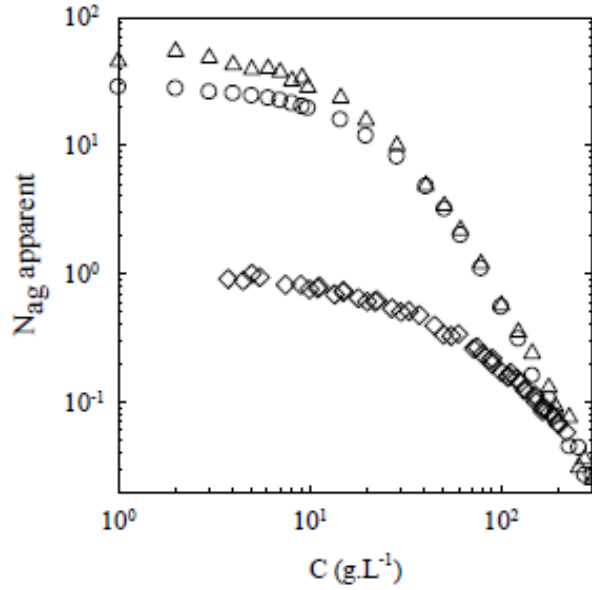


Figure 85: Evolution du nombre d'agrégation apparent en fonction de la concentration pour des POE linéaire (losange), des micelles étoile (rond), et des étoiles figées (triangle) de POE₁₂₀-b-PAME₇.

Des étoiles avec un nombre de bras infini peuvent être considérées comme des sphères dures¹⁶⁵. L'étude de la dépendance en concentration de la compressibilité osmotique des étoiles et sa comparaison avec celle de sphères dures donne donc une idée sur la "dureté" des étoiles et sur l'interpénétration de leurs bras. Pour des sphères dures sans interaction, la dépendance de la compressibilité osmotique en fonction de la fraction volumique est définie de manière théorique par l'équation de Carnahan et Starling¹⁶⁶ :

$$\frac{I(C)}{I(C)_{C=0}} = \frac{(1 - \varphi_{eq})^4}{1 + 4\varphi_{eq} + 4\varphi_{eq}^2 - 4\varphi_{eq}^3 + \varphi_{eq}^4} \quad \text{Eq 40}$$

Puaud et al.¹⁵⁹ ont ainsi comparé la compressibilité osmotique d'étoiles de POE (obtenues par auto-assemblage et réticulation d'un copolymère dibloc POE-b-PAME) possédant différents nombres de bras avec celle des sphères dures (Figure 86). La fraction volumique (φ_{eq}) a été déterminée à partir du rayon hydrodynamique des objets par la relation :

$$\varphi_{eq} = C/C^* \text{ avec } C^* = \frac{3M_w}{4\pi R_h^3 N_a} \quad \text{Eq 41}$$

A faible fraction volumique on constate une bonne corrélation du modèle avec les résultats expérimentaux obtenus pour les étoiles de POE. Au-delà d'une certaine valeurs de φ_{eq} , le comportement des étoiles s'éloigne de celui des sphères dures.

Cette déviation est due à l'interpénétration des couronnes. On constate également que le phénomène est d'autant plus important que les étoiles ont un petit nombre de bras. La chute de compressibilité osmotique avec la concentration est d'autant plus marquée que le nombre de bras des étoiles est important, et donc leur "dureté" augmente.

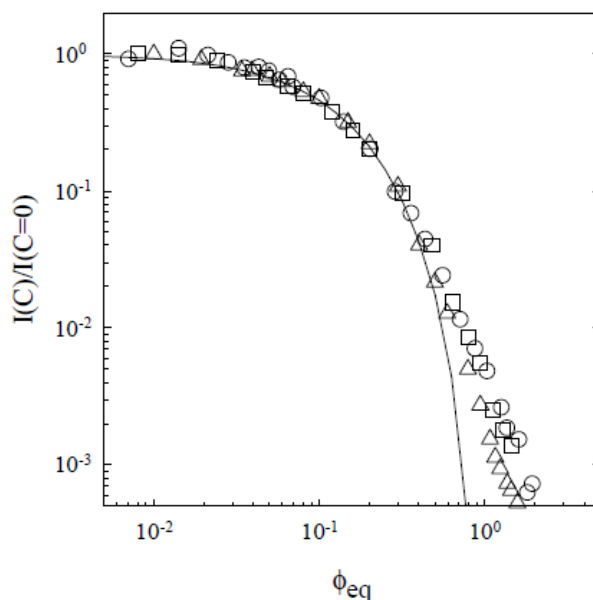


Figure 86: Evolution de l'intensité diffusée renormalisée par la valeur extrapolée à concentration nulle $I(C)/I(C=0)$ en fonction de la fraction volumique effective pour les étoiles figées in situ (O) et des étoiles avec 50 (◻) et 250 bras (Δ). La ligne correspond au modèle de Carnahan et Starling (équation 2).

II.2.2 Copolymères triblocs

Laflèche et al.¹⁵⁷ ont étudié la structuration de copolymères triblocs à base de POE modifiés hydrophobiquement à chaque extrémité par des groupements alkyles (Figure 87) :

A faible concentration $C < \text{CMC}$, la masse molaire apparente (inverse de KC/I_r) est petite et quasiment constante indiquant la présence d'unimères en solution.

Lorsque la concentration augmente pour $C \geq \text{CMC}$, le rapport KC/I_r diminue, indiquant une augmentation de la masse molaire apparente due à la formation de micelles de type « fleurs ».

Pour des concentrations comprises entre la CMC et la concentration de percolation (C_p), le rapport KC/I_r diminue fortement à cause des interactions attractives entre les

micelles fleurs qui conduit par pontage à la formation de dimères, trimères..., jusqu'à des structures hyperbranchées aux plus fortes concentrations.

Puis, les interactions attractives finissent par être dominées par les interactions répulsives conduisant à une augmentation du rapport KC/I_r . A forte concentration, on observe également pour les copolymères triblocs une compressibilité identique à celle de chaînes linéaires de POE.

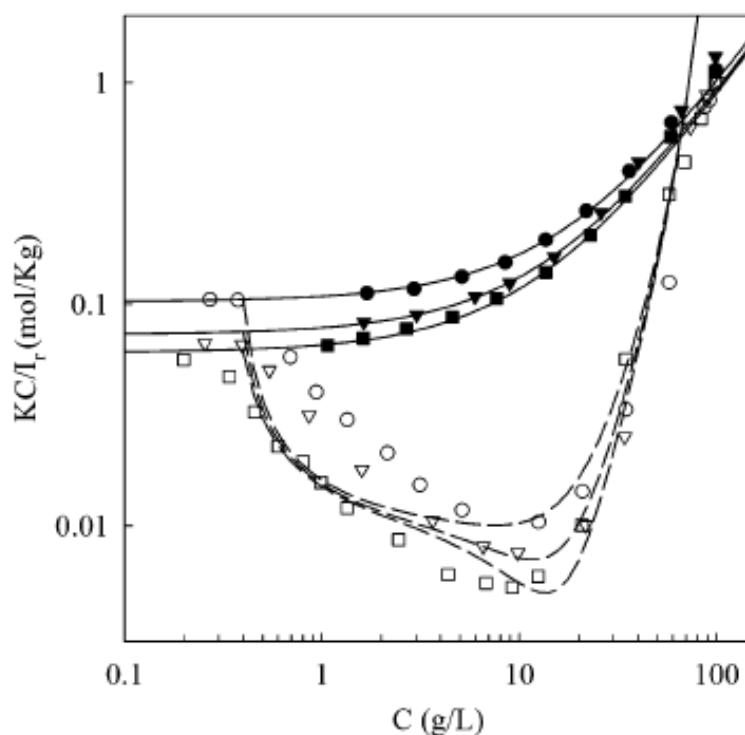


Figure 87: Evolution du rapport KC/I_r en fonction de la concentration à 20°C pour des POE-alkyle fonctionnalisés avec 2 (O), 3 (▽) et 4 (◻) bras¹⁵⁷.

II.2.3 Polymères hyperbranchés

De la même manière que les étoiles, l'évolution de la compressibilité osmotique de polymères hyperbranchés a été comparée à celle de sphères dures et de chaînes linéaires. Gauthier et al.^{138,167} ont étudié les propriétés en solution d'un polystyrène hyperbranché en fonction de sa rigidité. Pour cela ils ont déterminé par diffusion statique de la lumière l'évolution de l'inverse de la masse molaire apparente normalisée en fonction de la concentration¹⁶⁷ (Figure 88). Cette représentation est équivalente à l'inverse de la représentation de la Figure 86. Les résultats expérimentaux ont été comparés au modèle des sphères dures proposé par Carnahan et Starling¹⁶⁶, ainsi qu'à la compressibilité osmotique du polystyrène linéaire.

La compressibilité osmotique augmente rapidement avec la concentration pour les sphères dures à cause des fortes interactions répulsives, en revanche celle du polystyrène linéaire augmente plus progressivement. Le comportement des polystyrènes hyperbranchés est compris entre ces deux limites ce qui signifie que la "dureté" des objets augmente avec le nombre de générations de la structure hyper ramifiée.

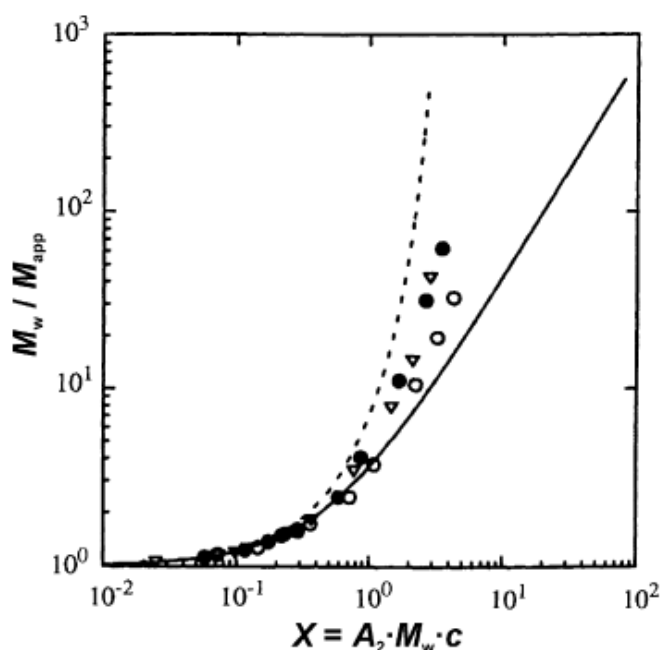


Figure 88: Evolution de la compressibilité osmotique en fonction de la rigidité des polystyrènes hyperbranchés : (○) G0PS5 ; (●) G1PS5 ; (◻) G2PS5. Chaîne linéaire (ligne continue), modèle de sphères dures (ligne discontinue¹⁶⁷).

II.3 Propriétés rhéologiques des copolymères à base POE

L'étude des propriétés rhéologiques des polymères peut se faire en écoulement ou en régime dynamique dans le domaine linéaire ou non linéaire. Dans cette étude nous nous limiterons à l'étude des propriétés dans le domaine linéaire.

II.3.1 Copolymères diblocs et étoiles

Les solutions de copolymères diblocs et d'étoiles présentent des comportements assez similaires. Elles sont très peu visqueuses à faible concentration. A forte concentration les bras s'interpénètrent conduisant d'abord à une augmentation plus marquée de la viscosité puis le système se "coince" conduisant ainsi à une transition liquide-solide (« jamming »). Cette transition réversible dépend de la température et

de la concentration. Ce comportement a été mis en évidence par Renou et al.¹⁶⁸ pour des micelles de POE-alkyle. Récemment Puaud et al.¹⁴⁹ ont confirmé ces observations avec des micelles et des étoiles de POE₁₂₀-*b*-PAME₇. Pour cela, ils ont suivi l'évolution de la viscosité relative en fonction de la concentration (Figure 89). Les symboles ouverts représentent les points réellement mesurés, et les points fermés représentent les valeurs obtenues par extrapolation des viscosités obtenues après la fusion du solide. Pour des concentrations proches mais inférieures à la transition liquide-solide, l'évolution de la viscosité des étoiles et celle des micelles diffèrent en raison de l'échange dynamique des unimères entre les micelles qui fluidifie la solution.

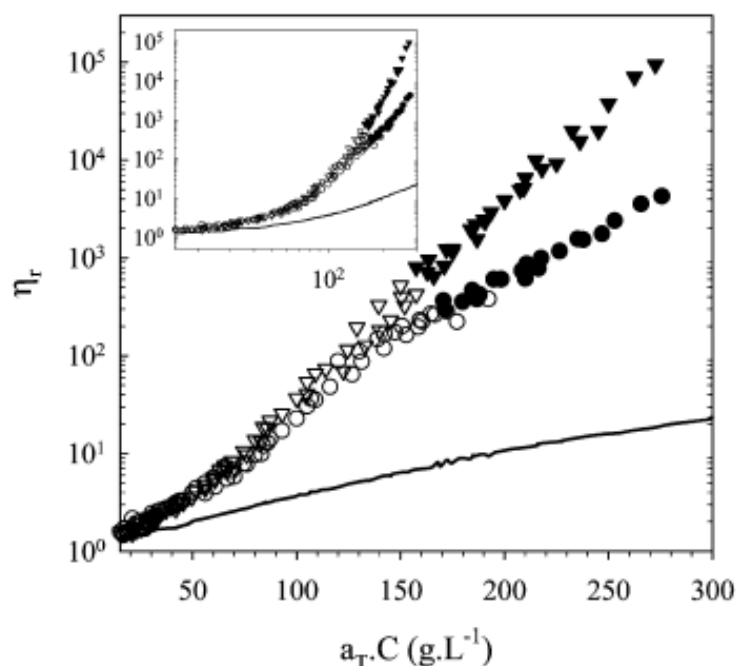


Figure 89: Courbes maitresses de la viscosité relative en fonction de la concentration pour des micelles dynamiques (\circ), des étoiles figées (∇), et le POE linéaire (—)¹⁴⁹.

II.3.2 Copolymères triblocs

Les copolymères triblocs se distinguent des diblocs du fait de leur capacité à former un réseau transitoire par pontage lorsque la concentration augmente. Cette particularité est donc à l'origine de leurs propriétés viscoélastiques. Le système se comporte alors d'une part comme un solide à haute fréquence lorsque les blocs hydrophobes se trouvent encore dans les cœurs des nœuds du réseau¹⁶⁹ et, d'autre part, comme un liquide à basse fréquence du fait de la relaxation du réseau par échange de blocs hydrophobes entre les cœurs micellaires. Le temps de résidence des blocs hydrophobes dans les cœurs peut donc être déterminé au point de croisement entre G' et G'' . Les systèmes présentant un bloc hydrophobe monodisperse se

caractérisent par un seul temps de relaxation et sont qualifiés de fluides de Maxwell¹⁶⁹. Dans le cas de polymères associatifs Alkyle-POE-Alkyle, Annable et al.¹⁶⁹ ont montré une évolution exponentielle du temps de relaxation avec la longueur des chainons alkyles en accord avec les prédictions théoriques. Un comportement viscoélastique a également été observé par Kadam et al.¹⁷⁰ pour des solutions aqueuses de copolymère tribloc PAME₆-b-POE₂₀₀-b-PAME₆. (Figure 90 a). Cependant le modèle de Maxwell ne permettait pas d'ajuster correctement les données expérimentales à cause de la dispersité de la distribution des temps de relaxation. En considérant la pulsation (ω) au point de croisement de G' et G'' , un temps de relaxation de 0,01 s peut être estimé pour ce copolymère tribloc.

Le suivi de la viscosité en fonction de la concentration des solutions de ce copolymère avant et après réticulation *in situ* (Figure 90 b) montre, pour les solutions non réticulées une très faible augmentation de la viscosité correspondant à la formation des micelles fleurs. Lorsque la concentration en polymère augmente ces dernières s'agrègent progressivement jusqu'à la concentration de percolation conduisant ainsi à une augmentation marquée de la viscosité. L'augmentation de viscosité provenant de la formation du réseau transitoire avec un copolymère tribloc est beaucoup importante que celle observée dans le cas des copolymères diblocs. En revanche pour les solutions réticulées *in situ* à des concentrations proches de la percolation la viscosité augmente et diverge une fois la concentration de percolation dépassée.

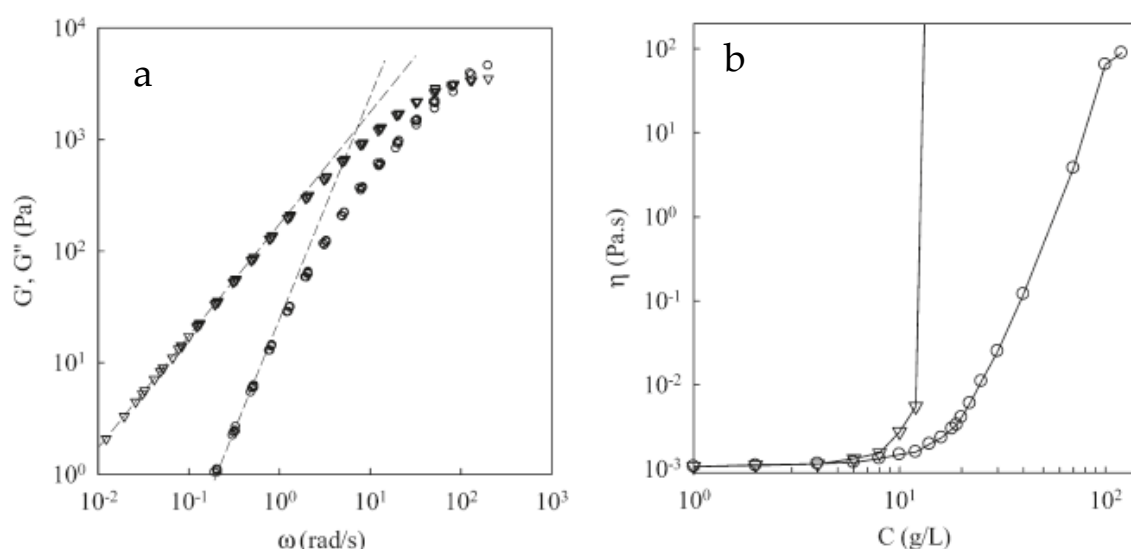


Figure 90: (a) Courbe maitresse de la dépendance en fréquence des modules de conservation (G' , rond) et de perte (G'' , triangle) d'une solution aqueuse de PAME₆-b-POE₂₀₀-b-PAME₆ à $C=120$ g/L avec 20°C comme température de référence. (b) Evolution de la viscosité en fonction de la concentration pour des solutions PAME-b-POE-b-PAME, avant (rond) et après (triangle) photoréticulation¹⁷⁰.

III Résultats et discussions

Dans la suite de ce travail nous étudierons un copolymère amphiphile PAME₇-*b*-POE₂₇₀-*b*-PAME₇. Dans un premier temps la structuration de ce copolymère sera étudiée par spectroscopie de fluorescence et par diffusion de la lumière. Dans un second temps les structures obtenues après auto-assemblage et réticulation de ce copolymère seront étudiées par AF4, par diffusion de la lumière et par rhéologie. Les propriétés des fleurs et des HyperMacs ainsi obtenues seront comparées respectivement à celles des étoiles et des HyperMacs décrits dans la littérature.

III.1 Propriétés du copolymère PAME₇-*b*-POE₂₇₀-*b*-PAME₇ avant photo-réticulation

III.1.1 Détermination de la concentration micellaire critique (CMC)

La CMC est un paramètre essentiel, pour l'auto-association des copolymères amphiphiles. Elle correspond à la concentration à partir de laquelle les micelles se forment en solution, il est donc très important de connaître ce paramètre lorsqu'on étudie la structuration des copolymères associatifs.

Plusieurs techniques permettent de déterminer la CMC comme la RMN, les mesures de tension de surface, la diffusion de la lumière, la spectroscopie UV-visible et la spectroscopie de fluorescence.

Dans notre travail, seule la technique de fluorescence a été utilisée, car elle permet d'étudier la micellisation lorsque celle-ci se produit à des concentrations très faibles en polymère. La technique repose sur l'analyse du spectre d'émission et d'excitation d'une sonde moléculaire (fluorophore), qui peut être libre ou liée de manière covalente au polymère et dont les caractéristiques photochimiques dépendent fortement de l'environnement dans lequel elle est dissoute. Le pyrène est largement utilisé comme sonde pour la détermination de la CMC de systèmes associatifs dans l'eau. Il présente une faible solubilité dans l'eau et un temps de vie dans l'état excité relativement long (210 ns dans l'eau contre 430 ns dans le cyclohexane).

Les spectres d'excitation et d'émission du pyrène ont été mesurés en présence de différentes concentrations de copolymère PAME₇-*b*-POE₂₇₀-*b*-PAME₇ dans l'eau. La bande vibrationnelle du spectre d'excitation se décale de 333,8 nm à 337,6 nm quand la concentration en polymère augmente. Ce décalage met en évidence le

transfert du pyrène d'un environnement polaire vers un environnement apolaire. L'évolution de la fluorescence du pyrène en fonction de la concentration peut donc être caractérisée par le rapport des intensités à 337,6 nm ($I_{337,6}$) et à 333,8 nm ($I_{333,8}$) (Figure 91).

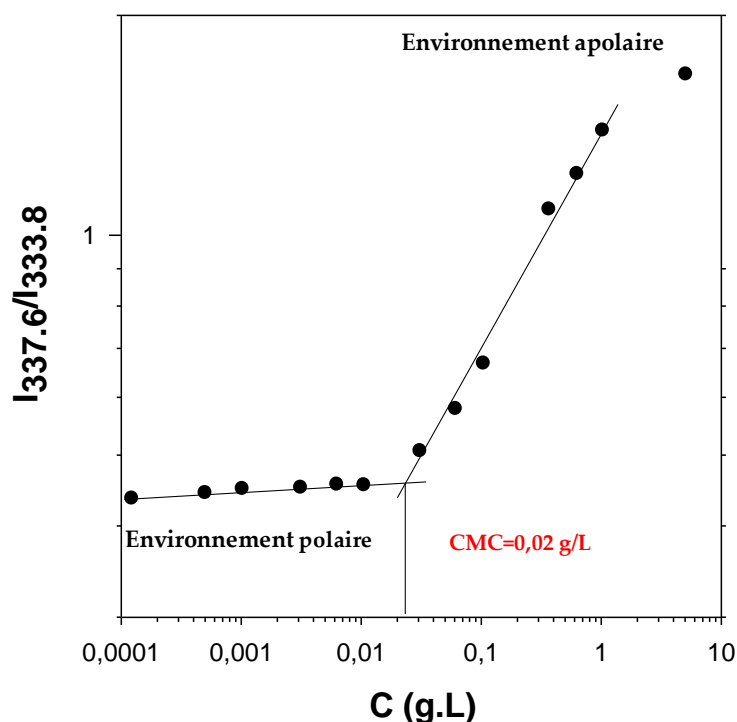


Figure 91 : Evolution du rapport des intensités $I_{337,6}/I_{333,8}$ en fonction de la concentration en copolymère $PAME_7$ - b - POE_{270} - b - $PAME_7$ et détermination de la CMC du système

A faible concentration en polymère, $I_{337,6}/I_{333,8}$ reste constant quand la concentration en polymère augmente, le pyrène est alors dans un environnement polaire. Puis, au dessus de 0,02 g/L en polymère, le rapport des intensités augmente progressivement avec la concentration traduisant le fait que le pyrène est transféré dans un environnement apolaire, c'est-à-dire les microdomaines hydrophobes formés par auto-association du copolymère tribloc.

La CMC du système peut donc être estimée à l'intersection des droites décrivant le comportement du pyrène dans les deux types d'environnement; dans le cas présent $CMC \approx 0,02$ g/L. Cette valeur est proche de celle mesurée par Puaud¹⁵⁹ sur des copolymères diblocs POE_{120} - b - $PAME_7$ ($CMC \approx 0,04$ g.L⁻¹) et inférieure à celle mesurée par Kadam et al.¹⁷⁰ pour un système identique $PAME_6$ - b - POE_{200} - b - $PAME_6$ dont la HLB est plus forte ($CMC = 0,1$ g/L).

III.1.2 Etude de la structuration par diffusion de la lumière

L'étude par diffusion de la lumière de la structuration du copolymère tribloc amphiphile avant réticulation a été effectuée sur une gamme de concentration allant de 1 à 125 g/L. Nous allons nous intéresser à l'évolution de la masse molaire moyenne en masse apparente des objets avec la concentration. Pour cela nous avons utilisé la diffusion statique de la lumière. Deux cas de figure sont alors rencontrés :

Certaines solutions ne présentent aucune dépendance angulaire de leur intensité diffusée ce qui est caractéristique de petits diffuseurs en solution. La mesure des masses molaires apparentes est alors réalisée en faisant la moyenne des mesures sur tous les angles.

Certaines solutions présentent une dépendance angulaire de leur intensité diffusée comme le montre la Figure 92 qui représente l'évolution du rapport R_{θ}/KC en fonction du vecteur d'onde (q). Dans ce cas les masses molaires apparentes sont obtenues par extrapolation à angle nul de KC/R_{θ} en fonction de q^2 . Les rayons de girations sont obtenus à l'aide des pentes des droites.

La dépendance en concentration de la masse molaire moyenne en masse apparente ainsi mesurée est représentée Figure 93.

A la plus faible concentration mesurée (1 g/L), la solution de copolymère est au dessus de la CMC et on mesure par diffusion de la lumière des structures micellaires de masse molaire $M_w = 390.000 \text{ g.mol}^{-1}$. En faisant l'hypothèse que les interactions répulsives entre micelles sont négligeables et que toutes les micelles sont sous forme de "fleurs" isolées, on peut calculer un nombre de chaînes de 30 par micelles ce qui correspond à un nombre d'agrégation $N_{ag} = 60$. Ce nombre d'agrégation est environ deux fois plus élevé que celui observé par Puaud et al¹⁴⁹, sur des micelles de copolymère dibloc $POE_{120}-b-PAME_7$ ou par Kadam et al¹, sur des micelles de copolymère tribloc $PAME_6-b-POE_{200}-b-PAME_6$. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que le copolymère étudié dans ce travail présente environ 30% de copolymère pentabloc $PAME_7-b-POE_{270}-b-PAME_{14}-b-POE_{270}-b-PAME_7$, le rendant plus hydrophobe. Lorsque la concentration en copolymère augmente, la masse molaire augmente jusqu'à une concentration d'environ 15 g/L. Cette augmentation est due à des interactions attractives qui sont dues aux pontages des micelles entre elles. Les blocs hydrophobes d'une même chaîne peuvent ainsi se partager entre les cœurs de deux micelles distinctes. Aux fortes concentrations, les interactions répulsives

finissent par contrebalancer, puis dominer les forces attractives, conduisant à une diminution de l'intensité diffusée et donc de la masse molaire apparente.

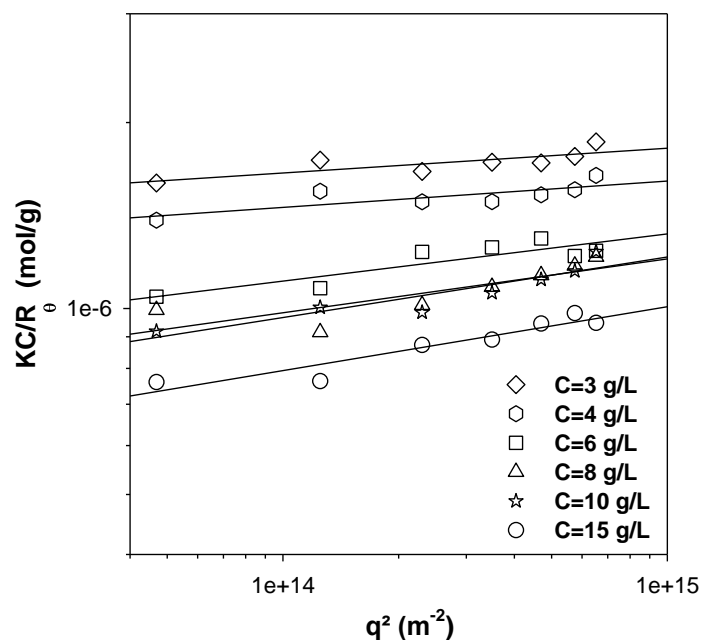


Figure 92: Evolution de KC/R en fonction de q^2 pour les solutions présentant une dépendance angulaire de leur intensité diffusée

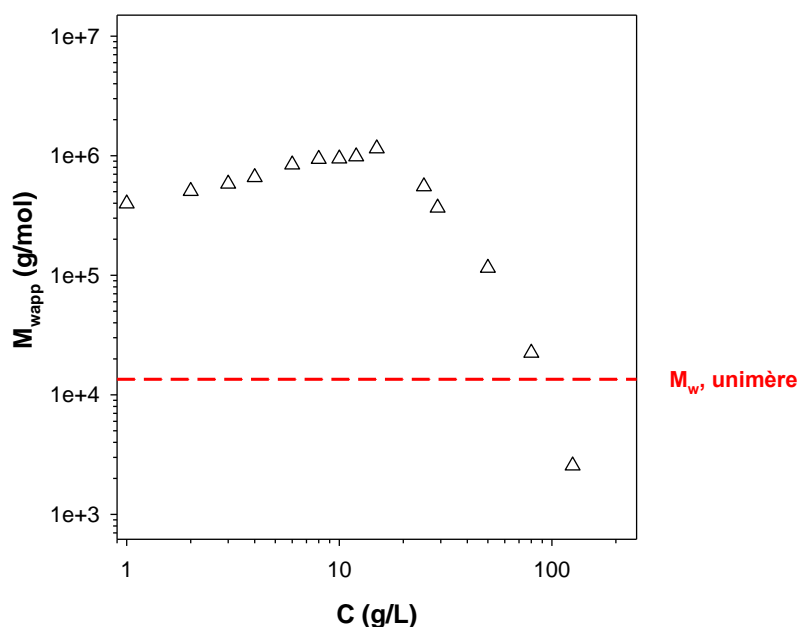


Figure 93: Evolution de la masse molaire apparente en fonction de la concentration. La masse molaire du copolymère tribloc (unimère) est donnée à titre indicatif.

Des mesures de diffusion dynamique de la lumière ont également été réalisées afin de déterminer le rayon hydrodynamique apparent ($R_{h,app}$) des objets comme indiqué au chapitre 1. La Figure 94 représente l'évolution du rayon hydrodynamique ($R_{h,app}$) et du rayon de giration (R_g) en fonction de la concentration.

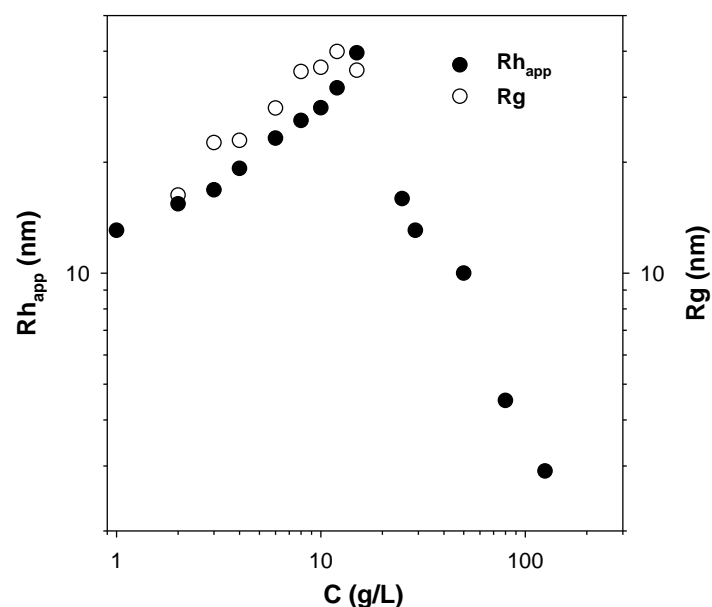


Figure 94: Evolution du rayon hydrodynamique apparent et du rayon de giration apparent en fonction de la concentration

On observe la même évolution avec la concentration de la taille et de la masse molaire apparente des objets. Aux faibles concentrations, la taille des objets (R_h et R_g) en solution augmente avec la concentration, ce qui est dû à la présence des interactions attractives entre micelles. Puis, on observe un maximum aux alentours du seuil de percolation des micelles suivi d'une diminution de R_h apparent à forte concentration due à la prédominance des interactions répulsives.

Nous pouvons donc conclure que le copolymère PAME₇-*b*-POE₂₇₀-*b*-PAME₇ présente bien un caractère associatif dans l'eau. La masse molaire et les rayons apparents des objets sont le résultat d'une balance entre interactions attractives (agrégation) et interactions répulsives de type volume exclu. A l'échelle moléculaire, une augmentation de la concentration en polymère implique que le système devient de plus en plus connecté.

III.1.3 Etude des propriétés dynamiques en rhéologie

III.1.3.a Etude en régime permanent

Les propriétés en écoulement du copolymère ont été étudiées à différentes concentrations. Pour cela des rampes en écoulement ont été réalisées (Figure 95) à 20°C, après s'être assuré que nous étions bien dans l'état stationnaire. Pour la solution la plus concentrée la valeur de la viscosité a été déterminée par des mesures de viscosité dynamique.

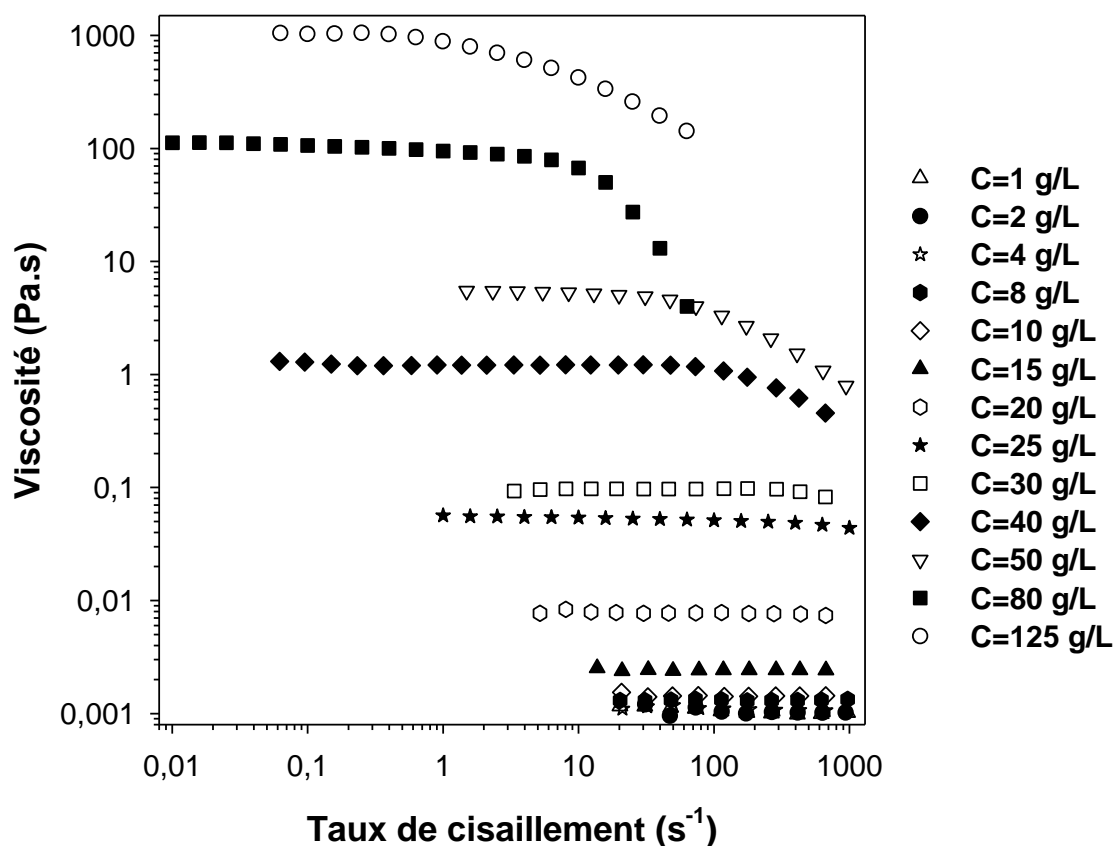


Figure 95: Variation de la viscosité avec le taux de cisaillement pour des solutions de PAME₇-b-POE₂₇₀-PAME₇ à différentes concentrations.

Pour les solutions jusqu'à 20 g/L, la viscosité ne dépend pas du taux de cisaillement, à ces concentrations les solutions ont un comportement de fluides newtoniens. La viscosité augmente légèrement avec la concentration, au dessus de 20 g/L, le plateau newtonien est suivi d'une rhéofluidification aux plus grands taux de cisaillement. Les valeurs de viscosité au plateau newtonien ont ainsi pu être déterminées pour chaque solution, et normalisées par la viscosité du solvant à 20°C. La Figure 96 représente l'évolution de la viscosité réduite en fonction de la

concentration en polymère. On observe, aux faibles concentrations, que la viscosité évolue peu avec la concentration puis, elle augmente de manière plus marquée à partir de la concentration de percolation. Un tel comportement a déjà été observé dans la littérature sur des copolymères triblocs amphiphiles par Annable et al.¹⁶⁹, et plus récemment par Kadam et al.¹⁷⁰ Au-delà de 125 g/L, les solutions présentent une transition liquide-solide thermoréversible. Cette dernière est due au coincement des micelles. L'étude approfondie de ce phénomène n'étant pas l'objectif de ce travail, nous ne nous intéresserons pas à ces solutions.

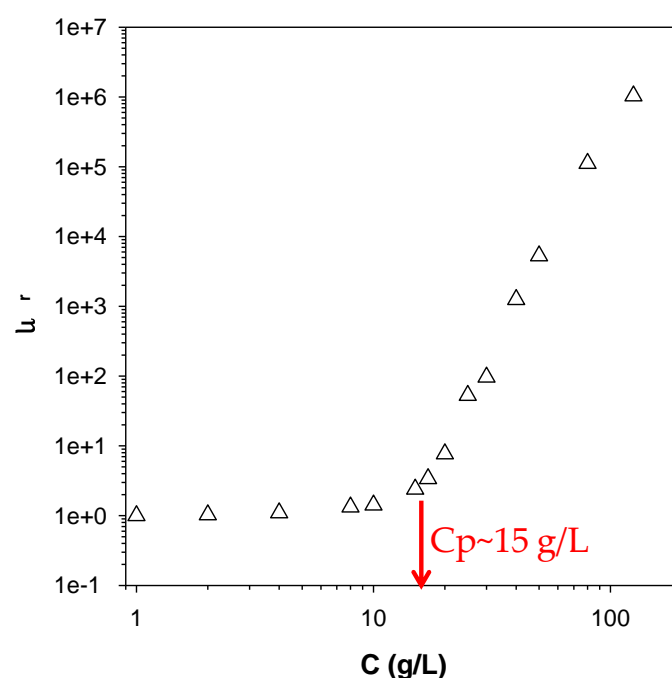


Figure 96: Dépendance en concentration de la viscosité relative pour des solutions de PAME-*b*-POE-*b*-PAME dans l'eau

III.1.3.b Etude en régime dynamique

Les modules de conservation (G') et de perte (G'') ont été mesurés dans le domaine viscoélastique linéaire en fonction de la fréquence. La Figure 97 représente l'évolution de G' et G'' à 20 °C pour une solution de PAME₇-*b*-POE₂₇₀-*b*-PAME₇ à C=125 g/L. Le système présente un écoulement terminal à faible fréquence, tandis qu'à forte fréquence, il a un comportement élastique avec $G' > G''$. Ce comportement est typique d'un réseau transitoire. Néanmoins à 20 °C, les dépendances en fréquence des modules G' et G'' ne suivent pas strictement les comportements en loi de puissance avec des exposants 2 et 1 respectivement attendus car les mesures n'ont pas pu être effectuées à suffisamment basses fréquences. En effet, la faible stabilité thermique du copolymère ne nous a pas permis d'effectuer des mesures à plus haute

température et d'appliquer ensuite le principe de superposition temps-température pour permettre d'étendre les mesures à de plus faibles fréquences. Une réticulation thermique de l'échantillon a en effet été observée dès 30 °C. On peut cependant estimer le temps de relaxation viscoélastique comme étant l'inverse de la fréquence au point de croisement des modules G' et G'' , dans le cas de la solution à $C=125$ g/L illustrée Figure 97, il est estimé à $\tau=0,06$ s. La largeur de la distribution des temps de relaxation peut s'expliquer par la dispersité des blocs hydrophobes. On peut constater que la valeur du temps de relaxation est supérieure à celle mesurée par Kadam et al.¹⁷⁰ (environ 0,01 s) sur un copolymère tribloc $PAME_6-b-POE_{200}-b-PAME_6$ dont les blocs hydrophobes sont plus courts.

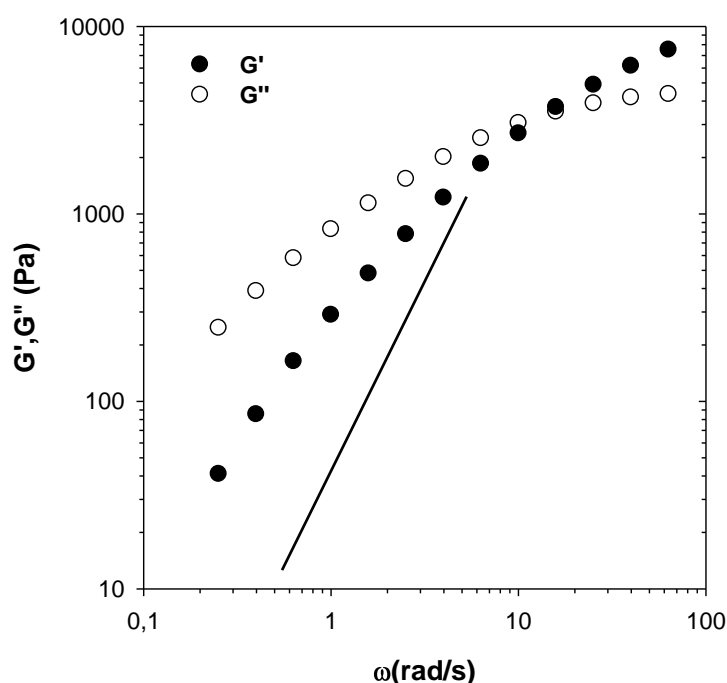


Figure 97: Dépendance en fréquence de G' et G'' à 20°C pour une solution de $PAME_7-b-POE_{270}-b-PAME_7$ à $C=125$ g/L, les droites rouge et noire représentent respectivement les pentes de 1 et 2.

III.2 Etude des propriétés des architectures obtenues après photoréticulation

Dans cette partie nous nous intéresserons uniquement aux systèmes réticulés à différentes concentrations. Ces systèmes seront caractérisés d'un point de vue structural par AF4 et par diffusion de la lumière. Les propriétés de ces systèmes en milieu concentré seront également étudiées par diffusion de la lumière et par rhéologie. Ces propriétés seront ensuite comparées à celles des précurseurs POE

linéaires, des étoiles de POE, et de certains polymères hyperbranchés décrits dans la littérature.

III.2.1 Caractérisation par *Asymetrical flow field-flow fractionation (AF4)*

Les structures macromoléculaires obtenues après réticulation du copolymère PAME₇-*b*-POE₂₇₀-*b*-PAME₇ auto-assemblé dans l'eau à 1, 4, 8 et 12 g/L (échantillons appelés R1, R4, R8 et R12, respectivement) ont d'abord été caractérisées par AF4 dans l'eau. La Figure 98 représente les différentes populations (en fraction molaire) présentes en fonction de leur masse molaire moyenne en masse.

L'échantillon R1 ne présente que trois populations dont une très largement majoritaire. On peut en conclure que cet échantillon est constitué, à environ 90 mol%, de fleurs macromoléculaires.

Pour les échantillons R4, R8 et R12, la dispersité augmente, les objets deviennent de plus en plus gros et ramifiés (structures hyperbranchées) à mesure que la concentration où la réticulation est conduite augmente.

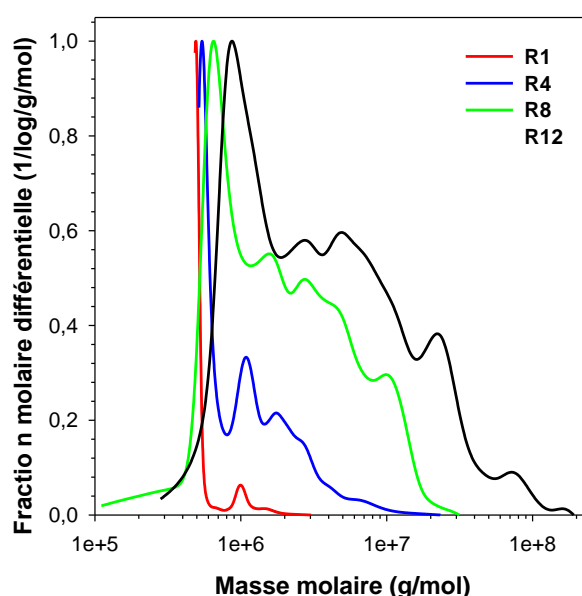


Figure 98 : Evolution de la fraction molaire différentielle en fonction de la masse molaire des échantillons photoréticulés à différentes concentrations.

La Figure 99 représente l'évolution de la fraction massique cumulée en fonction de la masse molaire moyenne en masse des objets. Elle montre que la fraction massique des fleurs est de 80 % pour l'échantillon R1 et que ce taux diminue à

environ 30% pour l'échantillon R4. L'analyse des échantillons R8 et R12 confirme leur très grande dispersité en taille et il n'est plus possible d'identifier clairement la nature des populations présentes dans ces échantillons.

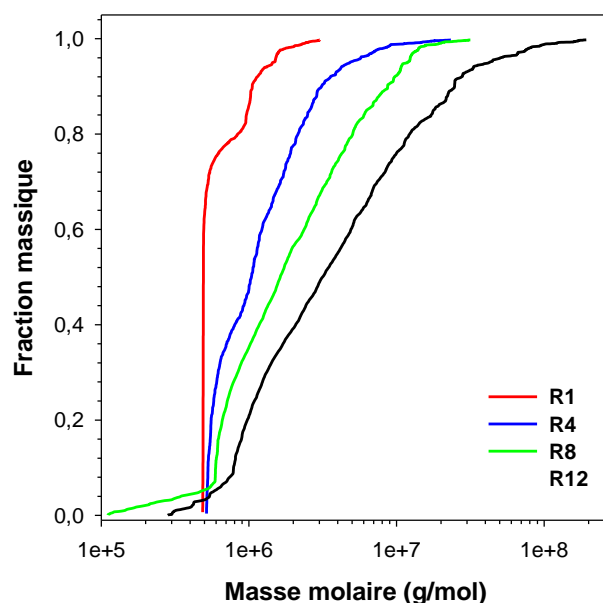


Figure 99: Evolution des fractions massiques cumulées en fonction de la masse molaire des échantillons photoréticulés à différentes concentrations.

Ces analyses ont permis de déterminer M_w et R_g pour ces différentes architectures. Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau 4 et comparées aux valeurs obtenues par diffusion de la lumière dont l'analyse sera présentée dans le paragraphe suivant. On constate un très bon accord entre les valeurs obtenues par AF4 et celles obtenues par diffusion de la lumière. On observe également une augmentation de la taille de l'entité de base qu'est la fleur puisque le nombre de chaînes de copolymère passe de 30 par micelle avant réticulation à environ 38 chaînes par fleur après irradiation UV. Une telle augmentation provient d'une réorganisation des micelles durant la phase de photo-réticulation et a déjà été observée sur des systèmes analogues^{1,58,130,149}.

Echantillon		Mw (Kg/mol)	Rg (nm)		Mw (Kg/mol)	Rg (nm)	Rh (nm)
R1	AF4	600	17	LS	545	-	14
R4		1270	24		1025	34	22
R8		3260	48		3140	54	29
R12		10500	85		10500	83	42

Tableau 4: Caractéristiques des architectures obtenues par photo-réticulation de structures auto-assemblées à 1, 4, 8 et 12 g/L

III.2.2 Caractérisation des systèmes réticulés en milieu dilué et concentré par diffusion de la lumière

Les architectures obtenues après photo-réticulation (échantillons R1 à R12) ont également été étudiées par diffusion statique et dynamique de la lumière. Dans un premier temps la dépendance en concentration de la masse molaire moyenne apparente de ces objets a été analysée par diffusion statique de la lumière. Pour cela nous avons étudié l'évolution de KC/R_θ en fonction de q^2 pour ces structures réticulées puis diluées ou reconcentrées afin de couvrir une large gamme de concentration. Les masses molaires moyennes en masse apparentes M_{wapp} pour ces échantillons ont été obtenues par extrapolation de KC/R_θ à angle nul (Figure 100). Pour les solutions ne présentant aucune dépendance angulaire (comme R1 à C=1g/L), les masses molaires moyennes en masse apparentes sont obtenues en faisant la moyenne des masses molaires mesurées aux différents angles.

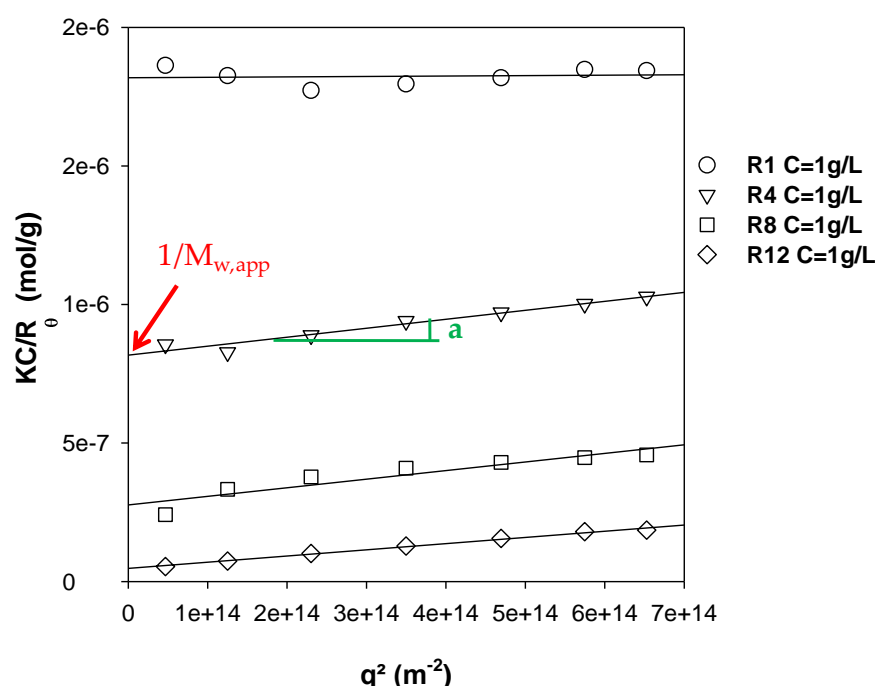


Figure 100: Evolution du rapport KC/R_θ en fonction de q^2 pour les solutions de PAME₇-b-POE₂₇₀-b-PAME₇ réticulé et diluée à 1 g/L.

L'évolution des masses molaires moyennes en masse apparentes de ces différents systèmes en fonction de la concentration est représentée sur la Figure 101. On observe pour tous les systèmes des $M_{w,app}$ quasiment constantes à faible concentration, en raison de la faiblesse des interactions répulsives. Lorsque la concentration augmente on observe une diminution de $M_{w,app}$ indiquant la prédominance des interactions répulsives. On note ici que contrairement au copolymère non réticulé, nous n'avons pas d'interactions attractives car les systèmes sont réticulés et ne peuvent plus s'interconnecter. Les masses molaires réelles M_w des objets en solution sont donc obtenues par extrapolation à concentration nulle. Dans le cas présent La Figure 101 montre une augmentation de la masse molaire moyenne en masse vraie avec la concentration à laquelle le système est réticulé. Les valeurs de M_w des échantillons R1 à R12 sont reportées dans le Tableau 1.

Il a également été possible pour les systèmes présentant une dépendance angulaire de déterminer le rayon de giration (R_g), à l'aide de M_w et de la pente comme indiqué dans le chapitre 1. Les valeurs des rayons de giration obtenues sont reportées dans le Tableau 4.

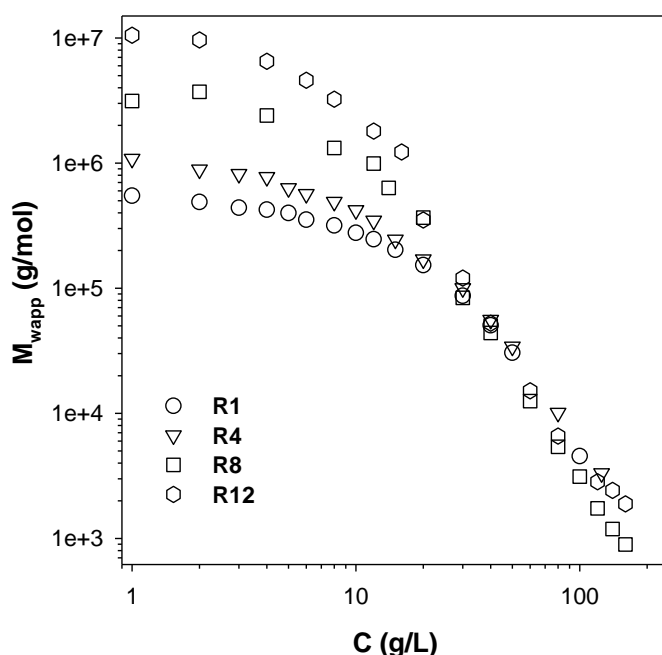


Figure 101: Evolution de la masse molaire moyenne apparente en masse du copolymère réticulé à 1, 4, 8 et 12 g/L en fonction de la concentration

La diminution de $M_{w,app}$ donc de l'intensité diffusée par ces différentes architectures lorsque la concentration augmente traduit l'évolution de la compressibilité osmotique des objets avec la concentration (Figure 20). On constate qu'à forte concentration les $M_{w,app}$ de toutes les solutions se superposent, ce qui implique une compressibilité osmotique identique pour toutes les architectures. Les solutions très concentrées de fleurs ou de polymères hyperbranchés peuvent être considérées comme des solutions semi-diluées de POE dans lesquelles sont dispersés les cœurs hydrophobes qui interagissent seulement à longue distance. Leur contribution à l'intensité diffusée peut alors être négligée. L'intensité diffusée est donc dominée par les fluctuations de concentration des segments de POE¹⁷¹. On peut donc s'attendre, à forte concentration, à un comportement identique des fleurs, des polymères hyperbranchés et des chaînes POE linéaires.

Dans un second temps l'évolution du rayon hydrodynamique avec la concentration de réticulation a également été étudiée. Le rayon hydrodynamique apparent a été déterminé par diffusion dynamique de la lumière à l'aide de la relation de Stokes-Einstein décrite dans le chapitre 1. Le coefficient de diffusion apparent des particules (D_{app}) est exprimé en fonction de la fréquence de relaxation (Γ) et du vecteur d'onde par la relation suivante :

$$\Gamma = D_{app} \times q^2 \quad Eq\ 42$$

D_{app} est déterminé expérimentalement, et correspond à la pente de la droite d'évolution de la fréquence de relaxation Γ en fonction q^2 comme indiqué sur la Figure 102. L'évolution des rayons hydrodynamiques apparents en fonction de la concentration des solutions réticulées a pu ainsi être suivie (Figure 103). Le rayon hydrodynamique réel des architectures obtenues après réticulation est déterminé par extrapolation à concentration nulle des R_{happ} . Cette étude montre une augmentation du rayon hydrodynamique avec l'augmentation de la concentration de réticulation (voir Tableau 1).

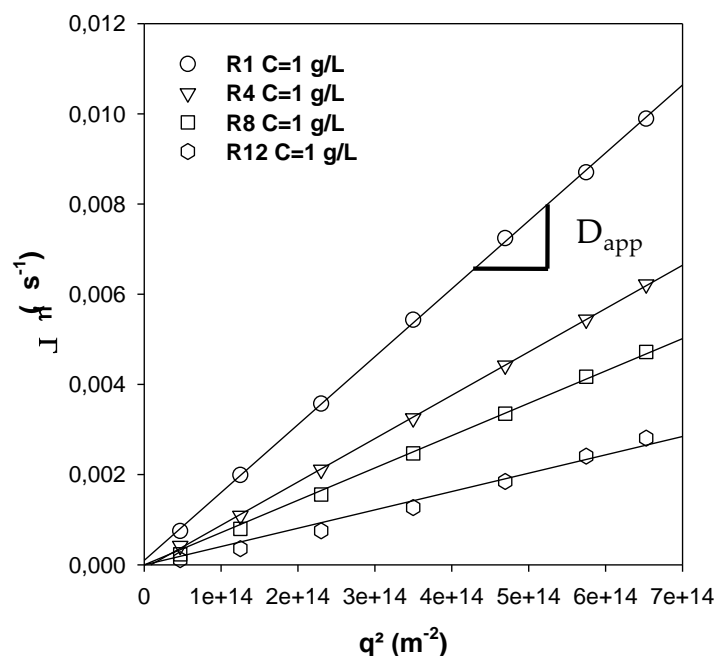


Figure 102: Evolution de la fréquence de relaxation (Γ) en fonction de q^2 pour les échantillons réticulés R1 à R12 mesurée à $C= 1 \text{ g/L}$.

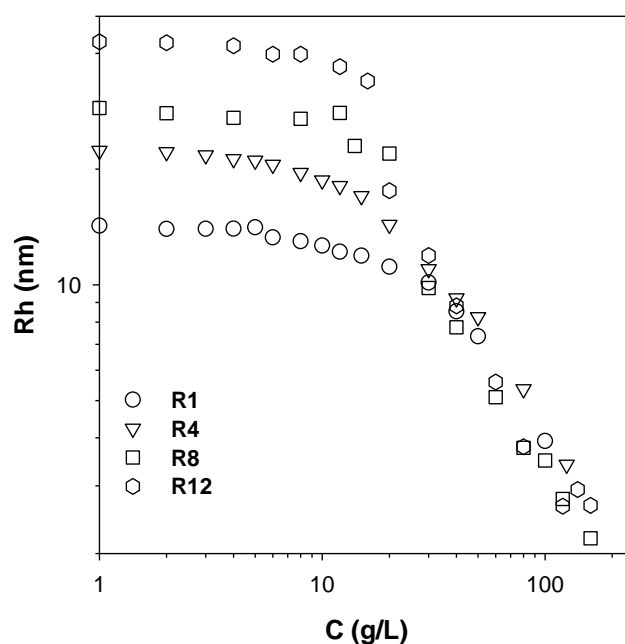


Figure 103: Evolution des rayons hydrodynamiques apparents des échantillons réticulés en fonction de la concentration

Les différentes évolutions du rayon hydrodynamique apparent se superposent à forte concentration (Figure 103). Ceci traduit un coefficient de diffusion apparent identique pour toutes les solutions donc une longueur de corrélation identique pour tous les systèmes. Cette mesure de la même longueur de corrélation indique donc qu'on sonde une même dynamique locale (celle des segments POE) pour ces différents systèmes à forte concentration.

Le facteur de structure ($S(q)$) des différents objets peut être décrit par la relation d'Ornstein et Zernike :

$$S(q) = \frac{R_\theta}{KCM_{w \rightarrow C=0}} = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad \text{Eq 43}$$

La figure 23 représente le facteur de structure des différents objets en solution en fonction de qR_g . On observe une bonne corrélation avec le modèle d'Ornstein et Zernike, cette figure prouve que ces objets sont des agrégats fractals avec une dimension fractale D_f égale à 2.

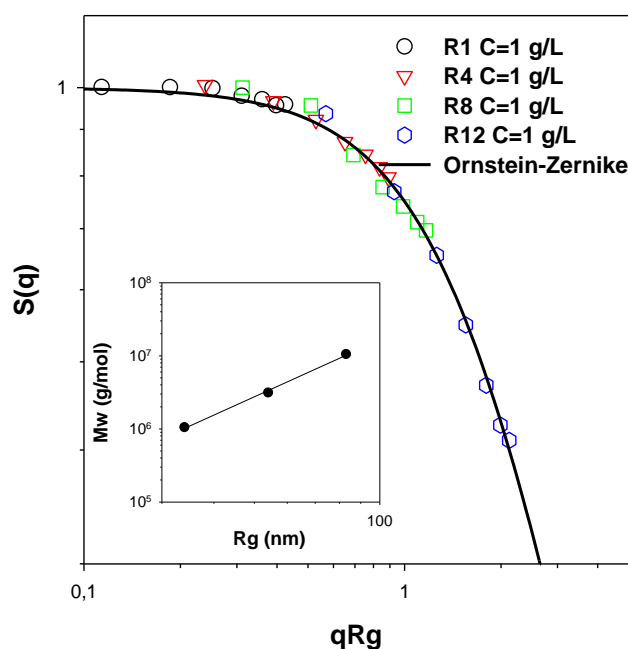


Figure 104 : Facteur de structure des objets en solution et relation entre leur masse molaire et leur rayon de giration.

III.3 Caractérisation des fleurs macromoléculaires

Comme nous avons pu le voir les analyses en AF4 ont montré que l'échantillon R1 était constitué à plus de 90 mol% de fleurs de polymère. Bien que nous n'ayons pas un système pur constitué à 100% de fleurs, nous allons comparer les propriétés de ces architectures en solution avec celles des étoiles POE obtenues par photo-réticulation de micelles de copolymère à bloc POE₁₂₀-*b*-PAME₇ et ayant un nombre de bras d'environ 50¹⁵⁹. Pour cela nous avons utilisé la diffusion de la lumière et la rhéologie. Les propriétés seront aussi comparées à celles de sphères dures et de chaînes linéaires de POE.

Pour les fleurs, C^* a été déterminée par l'application d'un facteur de décalage, que nous expliquerons plus tard dans la suite de cette partie. Les différents résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

	Mw (Kg/mol)	Nag	Rh (nm)	C^* (g/L)
Fleurs	550	62	14	115
Etoiles	320	50	10	140

Tableau 5: Caractéristiques des fleurs et des étoiles déterminées par diffusion de la lumière. C^* est obtenu par l'application d'un facteur de décalage par rapport à l'équation de Carnahan-Starling.

La dépendance en concentration du rapport R_θ/KC avec la concentration est représentée sur la Figure 105 pour les fleurs et les étoiles qui présentent des allures semblables. Afin de comparer l'évolution de leur compressibilité osmotique, les données ont été normalisées : le rapport R_θ/KC a été multiplié par M_w et la concentration C divisée par la concentration de recouvrement C^* (afin d'exprimer les résultats en fraction volumique effective, $\phi_{\text{eq}}=C/C^*$) (Figure 106). La normalisation en concentration s'effectue par application d'un facteur de décalage afin de superposer les données au modèle de Carnahan-Starling aux faibles concentrations (Eq. 2).

Afin de comparer la "dureté" donc la capacité d'interpénétration des bras ou des pétales de ces architectures, l'évolution de leurs compressibilités osmotiques a été comparée à celles de sphères dures et de chaînes POE non modifiées. Le comportement des sphères dures a été obtenu à l'aide du modèle de Carnahan et Starling présenté dans la partie bibliographie de ce chapitre. Celui des chaînes POE a été obtenu par le modèle proposé par Chassenieux et al.¹⁶⁴ dont l'équation est la suivante :

$$\frac{M_w R_\theta}{KC} = \left(1 + a_s \left(\frac{C}{C^*} \right) + b_s \left(\frac{C}{C^*} \right)^2 \right)^{1.3/2} \quad \text{Eq 44}$$

avec $a_s = 3,1 \pm 0,6$ et $b_s = 5,0 \pm 0,3$

On constate qu'aux faibles valeurs de ϕ_{eq} , le comportement des fleurs et des étoiles est identique à celui des sphères dures et des POE linéaires. Lorsque ϕ_{eq} augmente le comportement des étoiles, des fleurs et des chaînes linéaires s'éloigne de celui des sphères dures, car à leur différence, elles sont capables de s'interpénétrer. Cette observation est beaucoup plus marquée pour les chaînes de POE linéaire. Il a été montré, dans le cas d'étoiles de polymère que cette déviation est d'autant plus importante que le nombre de bras des étoiles diminue ; traduisant une capacité d'interpénétration des bras plus élevée. Les étoiles peuvent alors être considérés comme des sphères "molles"^{159,164,168,172}. On note que dans le cas présent, les évolutions des compressibilités osmotiques des fleurs et des étoiles se superposent parfaitement, ce qui indique une même "dureté" ou capacité d'interpénétration des fleurs et des étoiles (lorsque le nombre de chaînes qui constituent leur couronne est équivalent). L'architecture des couronnes (chaîne pendante ou boucle) n'a donc pas d'influence sur l'interpénétration de celles-ci.

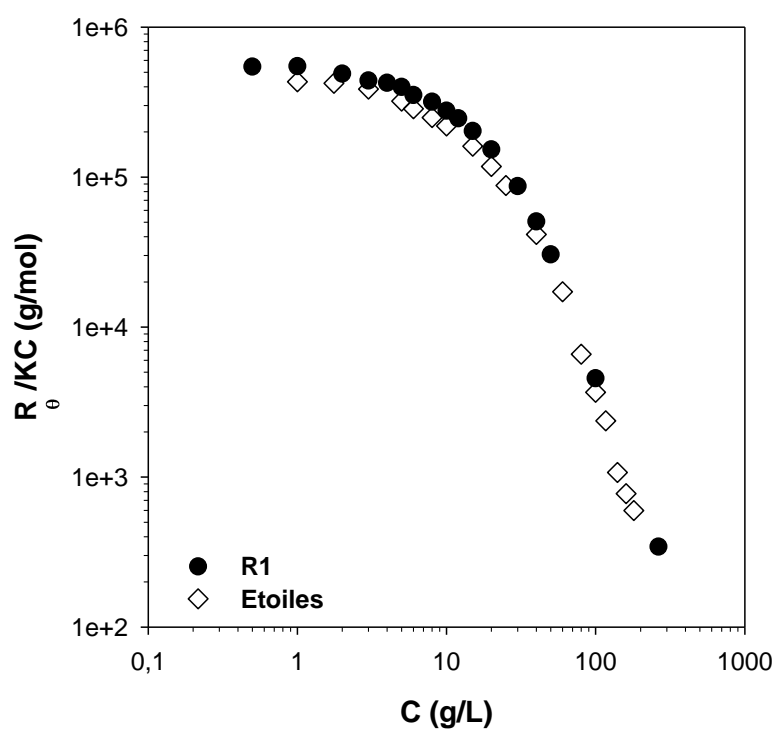


Figure 105 : Variation du rapport R_{θ}/KC en fonction de la concentration pour les fleurs et les étoiles

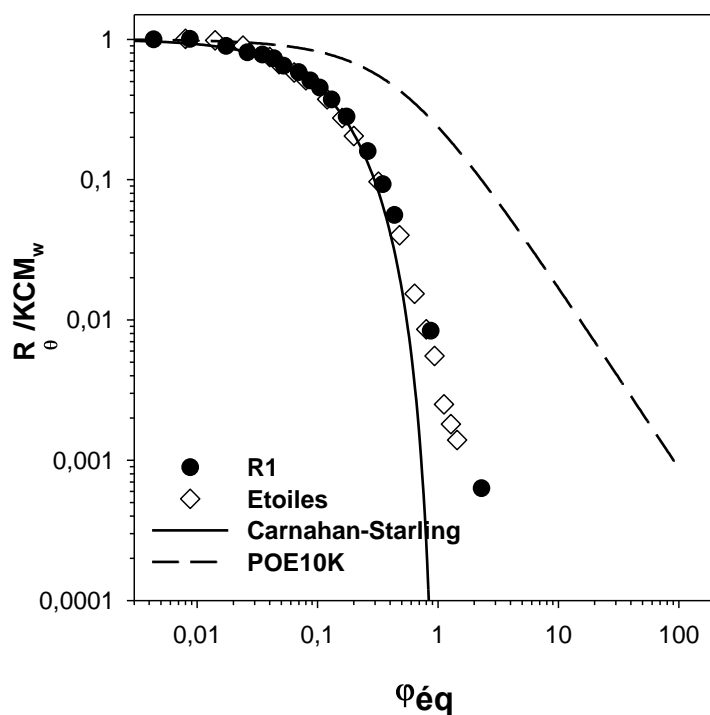


Figure 106 : Variation du rapport R_{θ}/KC normalisé par M_w en fonction de ϕ_{eq} . La ligne continue représente le modèle des sphères dures, et la ligne discontinue le comportement de chaînes de POE linéaires¹⁶⁴.

De la même manière qu'en diffusion de la lumière, les propriétés rhéologiques des fleurs peuvent être comparées à celles des étoiles, de sphères dures et de chaînes linéaires. Nous nous sommes intéressés aux propriétés en écoulement des fleurs en solution à différentes concentrations. Pour cela des rampes en écoulement ont été réalisées à 20°C (Figure 107). Pour des raisons de lisibilité seules quelques concentrations sont représentées. Sur la gamme de concentration étudiée, la viscosité ne dépend pas du taux de cisaillement, même à fortes concentrations, les solutions ont un comportement de fluides newtoniens.

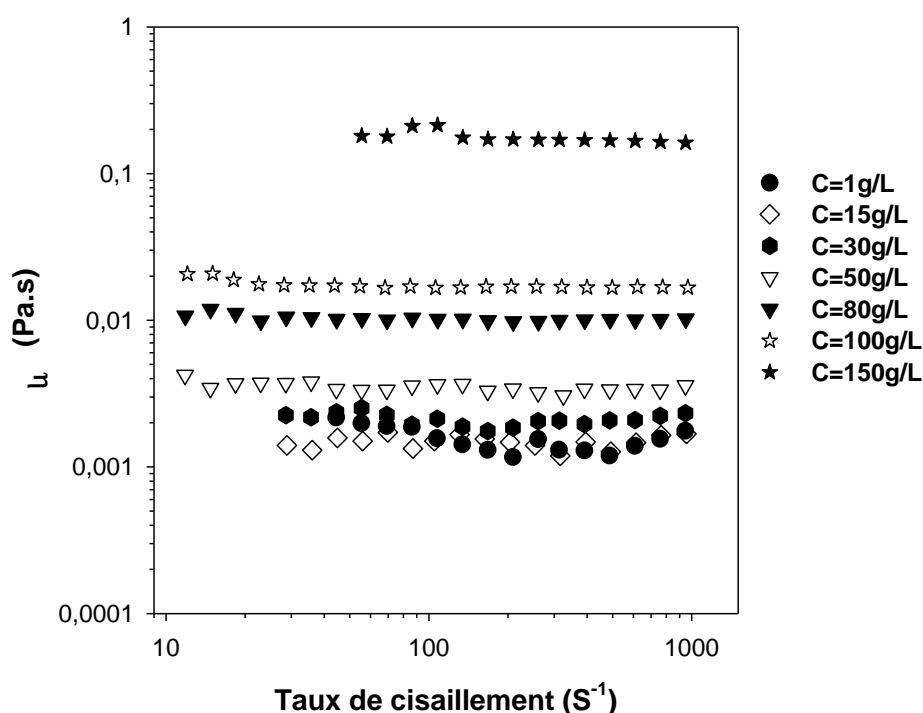


Figure 107 : Variation de la viscosité avec le taux de cisaillement pour des solutions de fleurs R1 à différentes concentrations.

Les valeurs de viscosité relative ($\eta_r = \eta_{\text{solution}} / \eta_{\text{solvant}}$) ont ainsi pu être déterminées pour chaque solution à 20°C. Le comportement en écoulement des fleurs a alors pu être comparé dans un premier temps à celui des étoiles (Figure 108). On constate sur la gamme de concentration étudiée ici, que le comportement en écoulement des fleurs est identique à celui des étoiles. L'architecture des couronnes (chaîne pendante ou boucle) n'a donc encore aucune influence sur les propriétés d'écoulement des solutions. A faible concentration la viscosité relative évolue très peu et est voisine de 1, puis la viscosité augmente de manière plus marquée aux alentours de $C \sim 50$ g/L. Contrairement aux solutions de copolymère tribloc, aucune transition liquide-solide n'a été observée pour les solutions de fleurs.

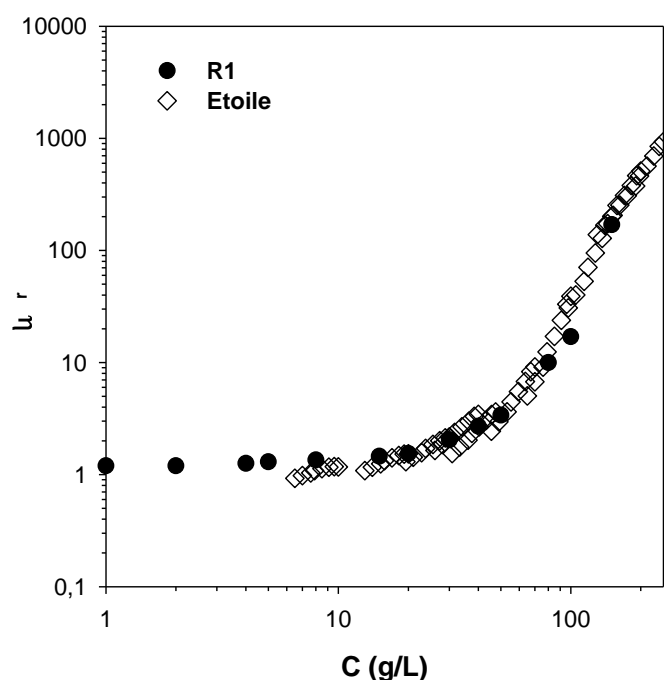


Figure 108 : Dépendance en concentration de la viscosité relative des solutions de fleurs et d'étoiles dans l'eau.

Dans un second temps le comportement des fleurs et des étoiles a été comparé à celui des sphères dures et des chaînes POE linéaires. Pour que cette comparaison soit possible, il est indispensable de convertir la concentration des fleurs et des étoiles (considérées comme des sphères molles) en fraction volumique en équivalent sphères dures $\phi_{\text{éq}}$ ($\phi_{\text{éq}} = C/C^*$). Le comportement des sphères dure est déterminé à l'aide de l'équation de Krieger-Dougherty¹⁷³ (équation 7), en considérant une fraction d'empilement compact aléatoire des sphères dures $\phi_p = 0.64$ et $[\eta] = 2.5$ pour des sphères sans interaction et non interpénétrables.

$$\eta_r = \left[1 - \phi / \phi_p \right]^{-[\eta] \phi_p} \quad \text{Eq 45}$$

Le comportement des chaînes linéaire quant à lui a été déterminé par le modèle décrit par Chassenieux et al¹⁶⁴ (équation 9).

$$\eta_r = \left(1 + a_v \left(\frac{C}{C^*} \right) + b_v \left(\frac{C}{C^*} \right)^2 \right)^{15/8} \quad \text{Eq 46}$$

avec $a_v = 0.5 \pm 0.04$ et $b_v = 0.026 \pm 0.001$

La Figure 109 représente la comparaison du comportement en écoulement des fleurs, des étoiles, de sphères dures et de chaînes linéaires. On peut voir sur cette figure que le comportement des fleurs et des étoiles est compris entre celui des sphères dures et des chaînes linéaires. A faible fraction volumique on observe une bonne corrélation des résultats expérimentaux des fleurs et des étoiles avec le comportement des sphères dures. Cependant leur comportement s'écarte de celui des sphères dures à plus forte fraction volumique, car les fleurs et les étoiles s'interpénètrent¹⁶⁸.

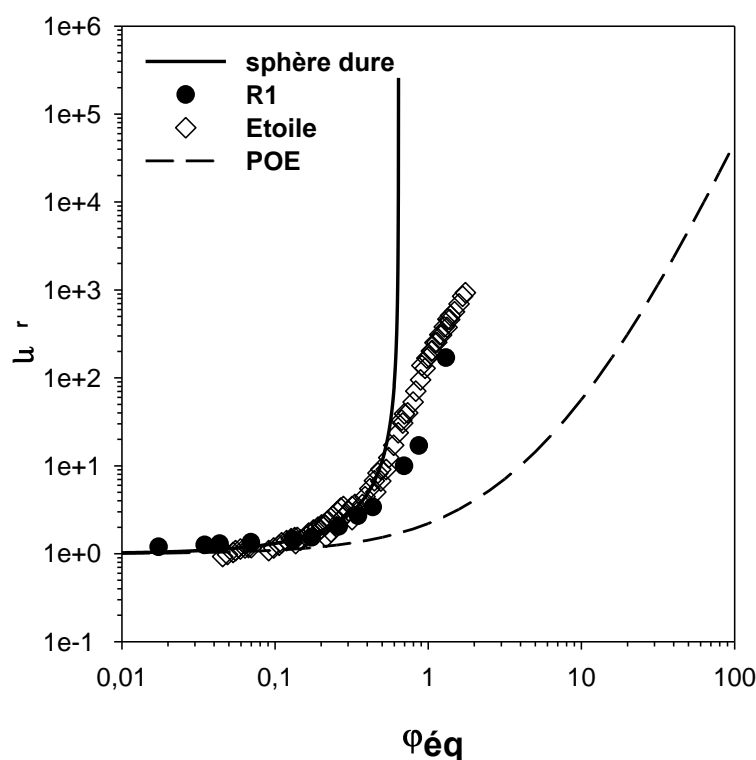


Figure 109: Variation de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique ϕ_{eq} . La ligne continue représente le modèle des sphères dures, et la ligne discontinue le comportement de chaînes de POE linéaires¹⁶⁴.

III.4 Caractérisation des structures hyperbranchées macromoléculaires

De la même manière que les fleurs et les étoiles, l'évolution de la compressibilité osmotique des polymères hyperbranchés (R4, R8 et R12) a été comparée à celle de sphères dures et de chaînes POE linéaires. Les travaux de Gauthier et al.^{167,174-176} sur des polystyrènes arborescents présentant plusieurs générations de greffage (obtenues par cycles successifs de réactions de fonctionnalisation et de greffage anionique) ont montré que ces structures hyperbranchées macromoléculaires présentaient un

comportement assimilable à celui de sphères dures. Dans cette étude nous nous proposons d'effectuer une analyse similaire pour des polymères hyperbranchés obtenus par auto-assemblage et réticulation d'un copolymère tribloc amphiphile. Pour cela, nous avons déjà déterminé, par diffusion de la lumière, les masses molaires apparentes des échantillons R4, R8 et R12 sur une large gamme de concentration (Figure 101). Comme précédemment pour les fleurs il est possible de renormaliser ces courbes. Pour les différentes solutions de polymères hyperbranchés C^* a été déterminé par l'application d'un facteur de décalage par rapport au modèle de Carnahan et Starling décrit précédemment. On a ainsi obtenu des concentrations de recouvrement pour R4, R8, et R12 respectivement 88, 72 et 56 g/L. La comparaison de la compressibilité osmotique des différents polymères hyperbranchés avec celle des sphères dures et des chaînes linéaires est présentée dans la Figure 110. Le comportement des hyperbranchés est intermédiaire entre celui des sphères dures et des chaînes linéaires mais beaucoup plus proche que celui des sphères dures. A faible valeur de ϕ_{eq} les compressibilités osmotiques sont identiques quelles que soient les architectures. Lorsque ϕ_{eq} augmente, le comportement des structures hyperbranchées suit celui des sphères dures jusqu'à des fractions volumiques proches de 1 puis dévie en raison de l'interpénétration des architectures polymères. On note également que les objets les plus gros et les plus ramifiés (R8 et R12), s'interpénètrent moins que des structures plus petites et moins interconnectées (R4). Cela traduit une augmentation de la « dureté » du système avec la concentration de réticulation. Ces observations sont en très bon accord avec celles faites par Gauthier et al¹⁶⁷, sur des polystyrènes hyperbranchés. Leurs travaux avaient également montré une chute plus forte de la dépendance en concentration de la compressibilité osmotique avec le nombre de générations des PS hyper-ramifiés.

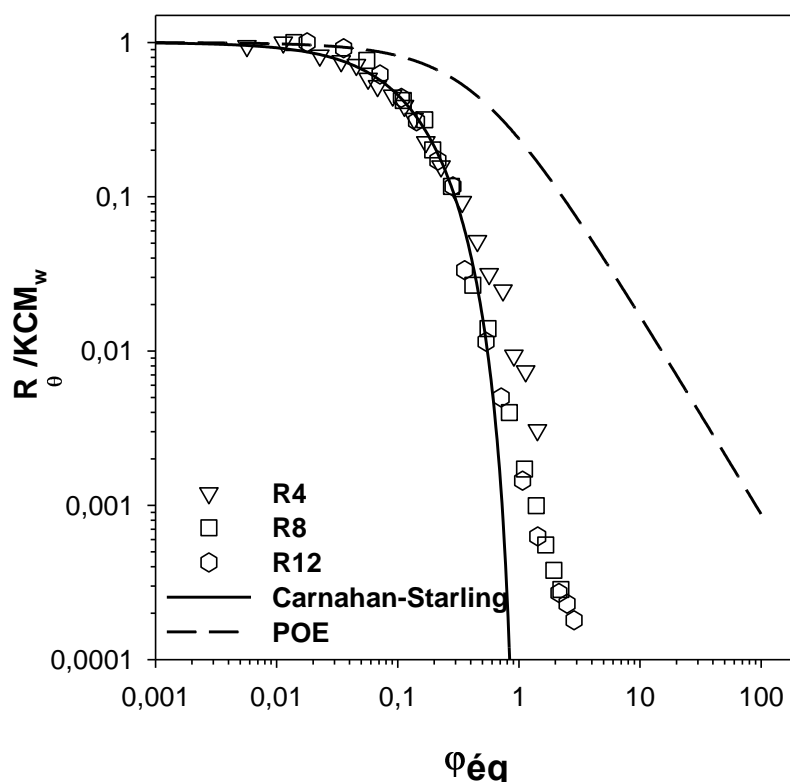


Figure 110: Variation du rapport R_θ/KC normalisé par M_w en fonction du rapport ϕ_{eq} pour les polymères hyperbranchés. La ligne continue représente le modèle des sphères dures¹⁶⁶, et la ligne discontinue le comportement de chaînes linéaires de POE.

Le comportement des différentes solutions de polymères hyperbranchés a également été étudié sous écoulement, les résultats expérimentaux sont représentés sur la Figure 111. A faible concentration, pour tous les systèmes la viscosité augmente très peu. Lorsque la concentration augmente jusqu'à la concentration de recouvrement on observe une augmentation brusque de la viscosité pour tous les systèmes. Cette augmentation est d'autant plus importante que la masse molaire des objets est grande. Cependant pour tous les systèmes étudiés ici aucune transition liquide-solide n'a été observée bien que les échantillons R8 et R12 présentent une "dureté" relativement importante comme l'ont montré les mesures de compressibilité osmotique.

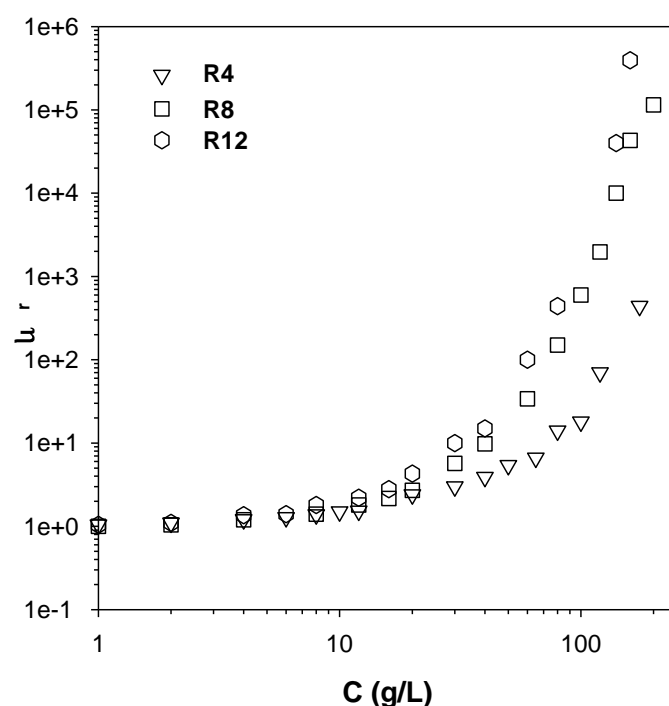


Figure 111: Dépendance en concentration de la viscosité relative des solutions d'hyperbranchés dans l'eau.

Le comportement en écoulement des polymères hyperbranchés obtenus par auto-assemblage et réticulation à également été comparé à celui des sphères dures et des chaînes linéaires. Les résultats sont présentés sur la Figure 112, on observe que lorsque la concentration de réticulation augmente le comportement des hyperbranchés se rapproche de celui des sphères dures.

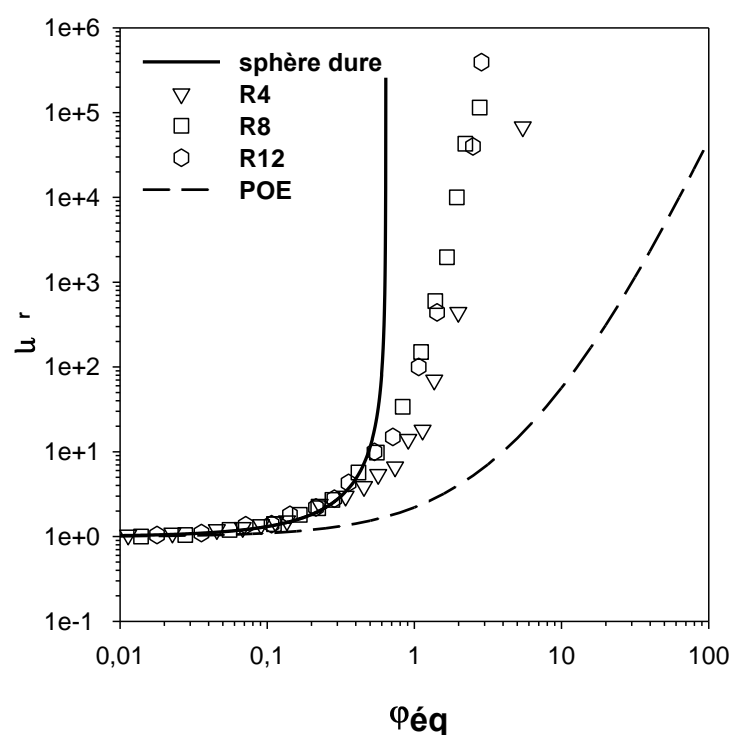


Figure 112: Variation de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique ϕ_{eq} . La ligne continue représente le modèle des sphères dures, et la ligne discontinue le comportement de chaînes linéaires de POE.

IV Conclusion

Différentes solutions de PAME-*b*-POE-*b*-PAME réticulés après auto-association dans l'eau à 1, 4, 8 et 12 g/L ont été étudiées. Les analyses en AF4 ont montré que lorsque les solutions sont réticulées à faible concentration (1 g/L), les architectures obtenues sont majoritairement constituées de fleurs (~ 90 mol%). Lorsque la concentration de réticulation augmente on obtient plutôt des structures hyperbranchées macromoléculaires. Le degré de connexion augmente avec la concentration de réticulation, ce qui se traduit par une augmentation de la masse molaire moyenne en masse et des rayons (R_g et R_h).

Les mesures de compressibilité osmotique par diffusion de la lumière ont montré que celle-ci était insensible à la taille des objets en solution, car ces objets sont des agrégats fractals.

La comparaison des fleurs et des étoiles en termes de propriétés n'a pas montré de différence notable aussi bien au niveau de la compressibilité osmotique, que des propriétés d'écoulement. On peut conclure que l'architecture des chaînes dans la couronne POE (bras ou pétales) n'a pas d'influence sur les propriétés en solution.

Les systèmes hyperbranchés quant à eux ont montré des propriétés différentes selon leur degré de connexion. Une augmentation de la viscosité et une diminution de la compressibilité osmotique ont été mises en évidence lorsque la taille et la masse molaire des architectures augmente.

Conclusion générale et perspectives

Les principaux objectifs de ce travail de thèse étaient dans un premier temps, de synthétiser des fleurs macromoléculaires et des polymères hyperbranchés par auto-assemblage en solution de copolymères tribloc associatifs, puis dans un second temps, d'étudier les propriétés en solution et en fondu de ces architectures par rhéologie et diffusion de la lumière. Pour cela il était nécessaire de synthétiser des copolymères associatifs avec une structure bien définie. Deux types de copolymères ont ainsi été envisagés, l'un à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et l'autre à base de polybutadiène.

La mise en œuvre de la polymérisation de l'acrylate d'hydroxyéthyle (AHE) par désactivation réversible catalysé par le cuivre (0) (SET-LRP) à partir d'un macroamorceur poly(oxyde d'éthylène) (POE) de masse molaire 12000 g/mol, nous a permis de synthétiser un copolymère tribloc $\text{PAHE}_7\text{-}b\text{-POE}_{270}\text{-}b\text{-PAHE}_7$. L'introduction, par estérification, de fonctions méthacrylate en chaîne pendante du bloc PAHE a conduit à rendre ces blocs hydrophobes et réticulables. L'auto-assemblage et la réticulation dans l'eau de ce copolymère $\text{PAME}_7\text{-}b\text{-POE}_{270}\text{-}b\text{-PAME}_7$ nous a permis par la suite de synthétiser des fleurs macromoléculaires et des polymères hyperbranchés. En revanche la synthèse des copolymères associatifs à partir de POE de masse molaire 35000 g/mol et de polybutadiène s'est avérée plus difficile. Dans le cas du POE 35000 g/mol, un amorçage lent par rapport à la propagation a été observé, ce qui entraîne un mauvais contrôle de la taille et de la dispersité des blocs terminaux. Cela est dû au fait que pour les POE de forte masse molaire, le milieu réactionnel est beaucoup plus dilué en extrémités de chaînes réactives ce qui a eu pour conséquence de ralentir plus l'étape d'amorçage que celle de propagation. Concernant le copolymère à base de polybutadiène, des réactions de réticulation du système par couplage de chaînes PB catalysées par le cuivre (0) ont été mises en évidence. La microstructure du bloc polybutadiène, largement constituée d'enchainements d'unités de type -1,2, contribue probablement à accroître ces réactions parasites.

Les mesures de fluorescence et de diffusion de la lumière ont permis de mettre en évidence le caractère associatif du copolymère $\text{PAME}_7\text{-}b\text{-POE}_{270}\text{-}b\text{-PAME}_7$ obtenu à partir du POE de masse molaire 12000 g/mol.

Les analyses en diffusion de la lumière et en AF4 des objets obtenus après auto-assemblage et photoréticulation du copolymère ont mis en évidence une augmentation de la masse molaire moyenne en masse et de la taille des objets avec la concentration des solutions photo-réticulées. Ces analyses d'AF4 ont, en outre, montré que les architectures formées par photo-réticulation de solutions à 1 g/L étaient majoritairement constituées de fleurs (90 mol%). Lorsque la concentration des solutions augmente les objets forment des structures hyperbranchées. L'analyse par diffusion de la lumière en milieu concentré de ces différentes architectures a montré une compressibilité osmotique et une longueur de corrélation identiques pour toutes les architectures ; celles-ci correspondant à celles des segments POE.

Ce travail a également permis de comparer les propriétés des fleurs et des étoiles, aussi bien en termes de compressibilité osmotique et de viscosité en solution. Ces analyses ont permis de montrer que les fleurs et les étoiles ont les mêmes propriétés en solution, il n'y a donc pas un effet significatif de l'architecture de la couronne (chaines ou boucles) sur les interactions entre particules (même capacité d'interpénétration des couronnes).

Les mesures de diffusion de la lumière et de rhéologie ont également été utilisées afin de caractériser les polymères hyperbranchés. Il a été observé en diffusion de la lumière que leur comportement se rapproche de plus en plus de celui des sphères dures lorsque taille et le degré de ramification des structures augmentent. Des résultats identiques ont été rapportés dans la littérature pour des polymères hyperbranchés synthétisés par voie "classique" (polymérisation anionique et greffage de ramifications). Les analyses de rhéologie nous ont, quant à elles, permis de montrer une augmentation de la viscosité des solutions avec la taille et le degré de ramification des objets sans toutefois mettre en évidence l'existence d'enchevêtrements des architectures en solution concentrée.

Ce travail de thèse nous a permis de présenter pour la première fois les propriétés physico-chimiques de fleurs macromoléculaires en solution, ainsi que la synthèse et la caractérisation de polymères hyperbranchés obtenus par auto-assemblage et réticulation de copolymères associatifs. Bien que ce travail nous ait permis de répondre à certaines questions, de nombreux verrous restent à lever et de nombreuses questions demeurent. Un des objectifs initiaux de cette thèse était de synthétiser des structures pouvant s'enchevêtrer à l'état fondu ou en solution concentrée afin d'obtenir des propriétés rhéologiques plus riches (et plus complexes) et de mieux cerner l'effet de l'architecture des bouts chaines (bras ou pétale) sur ces propriétés ; le mécanisme de désenchevêtrement des pétales des fleurs n'ayant encore

jamais été étudié à ce jour. Pour ce faire, il sera nécessaire de disposer de copolymères triblocs présentant des chaînes suffisamment longues pour s'enchevêtrer et donc revoir la stratégie de synthèse des copolymères car, comme nous l'avons montré pour un POE de masse molaire 35000 g/mol et pour le polybutadiène, la synthèse par voie divergente ne permet pas d'obtenir ces copolymères de manière bien contrôlée. Pour palier les différents problèmes rencontrés, on peut envisager une synthèse par voie convergente de type « click ». Dans le cas des copolymères à base de polybutadiène, cela pourrait permettre d'éviter les réactions de transfert au polymère et ainsi d'éviter les réactions de couplage. Des travaux préliminaires, réalisés au laboratoire, de greffage de blocs poly(acrylate de diméthylmaléimidoéthyle) (PADMIE) fonctionnalisés azoture sur une chaîne PB fonctionnalisée alcyne par cycloaddition de type Huisgen montrent que cette voie de synthèse est viable et pourrait permettre la synthèse de fleurs de PB par auto-assemblage et photo-réticulation dans l'heptane.

Dans le cas du copolymère à base de POE de masse molaire 35000 g/mol cela permettrait de s'affranchir des problèmes d'amorçage. Des essais de couplage par réaction "click" d'un bloc PAHE-N₃ sur une chaîne POE-alcyne ($M_n = 35000$ g/mol) ont également été réalisés au laboratoire et ont montré qu'il était possible d'obtenir le copolymère désiré même si des précautions particulières doivent être prises afin d'éviter des réactions de transestérification catalysées par le complexe CuBr/ligand.

Toujours pour les copolymères à base de POE, afin de pouvoir mener des études sur ces systèmes en solution à différentes températures ou en fondu, il serait intéressant de modifier la chimie des blocs solvophobes afin d'améliorer leur stabilité thermique. On pourrait alors envisager de greffer des blocs PADMIE (moins facilement réticulable par voie thermique) sur des chaînes POE à la place des blocs PAME.

Annexe

I Synthèse du copolymère tribloc triple hydrophile PAHE-*b*-POE₇₉₅-*b*-PAHE à partir du macroamorceur de masse molaire 35000 g/mol

La stratégie de synthèse de ce copolymère est la même que celle utilisée précédemment pour la synthèse du copolymère tribloc hydrophile à partir d'un macroamorceur de $M_n = 12000$ g/mol. Comme précédemment la première étape a consisté en la synthèse d'un copolymère tribloc triple hydrophile (PAHE-*b*-POE₇₉₅-*b*-PAHE) par polymérisation de l'AHE par SET-LRP.

La polymérisation du AHE à partir d'un macroamorceur Br-POE-Br (de degré de polymérisation $DP_n = 270$) ayant été concluante, plusieurs tests de synthèse du PAHE-*b*-POE₇₉₅-*b*-PAHE à partir d'un macroamorceur de $M_n = 35000$ g/mol ($DP_n \approx 795$) ont été effectués. En utilisant la même concentration massique en macroamorceur que précédemment, le milieu réactionnel s'est avéré beaucoup trop visqueux rendant l'agitation très difficile. Il a donc fallu diluer le milieu afin d'avoir une agitation efficace (point crucial dans le cas d'une catalyse hétérogène). Les premières tentatives ont donc été effectuées dans le DMSO en présence de Me₆TREN, avec un rapport $[Br-POE-Br]/[DMSO] = 1/4$ à 35°C.

Le

Tableau 6 récapitule les conditions et les résultats obtenus pour les différents tests de synthèse du copolymère tribloc triple hydrophile à partir d'un macroamorceur de 35000 g/mol dans le DMSO. Dans ces conditions, des réactions de couplage de chaînes ont été observées.

Echantillons	[Me ₆ TREN]	Conv max	Kp (app)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Taux de couplage
S1	0,2	51%	0,0038	367000	41400	16%
S2	0,38	81%	0,0087	43900	57600	37%
S3	0,6	81%	0,0092	46400	59400	34%

Tableau 6: Conditions et caractéristique des copolymères PAHE-POE-PAHE synthétisé par SET-LRP à partir d'un macroamorceur de 35000g/mol.

Les cinétiques de polymérisation ont été suivies par RMN ^1H dans le DMSO- d_6 comme indiqué dans le chapitre 2, en comparant les intégrales des groupements hydroxyles du monomère et du polymère, correspondant aux déplacements chimiques compris entre 4,5-5 ppm, avec ceux des protons éthyléniques du monomère (5,94-6,34 ppm). La Figure 113 présente les cinétiques de polymérisation des différents tests effectués dans le DMSO.

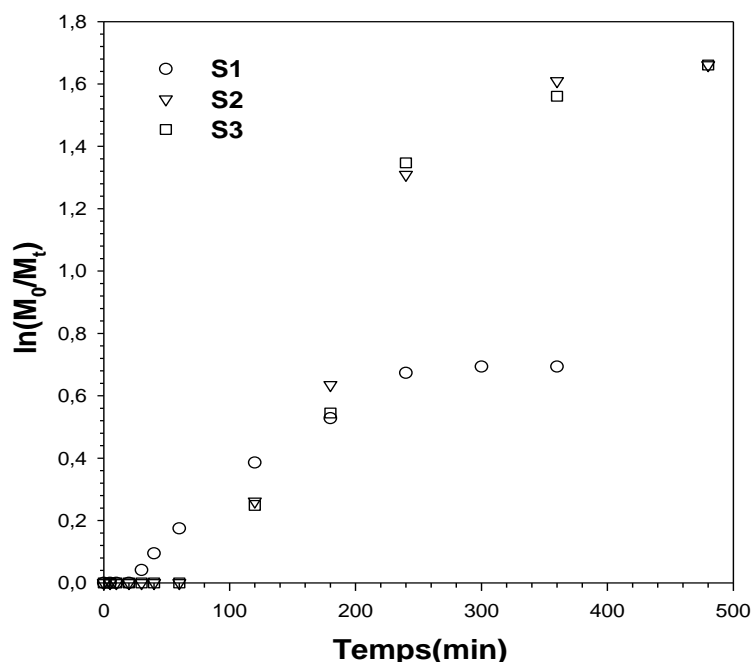


Figure 113: Cinétiques de polymérisation dans le DMSO en présence de Me₆TREN

Dans le cas des réactions effectuées dans le DMSO en présence de Me₆TREN, les cinétiques de polymérisation révèlent la présence d'une période d'induction (Figure 113). Cette observation a déjà été faite par plusieurs auteurs^{145,148,177}, et ils ont attribué l'origine de cette période d'induction à la présence d'oxyde de cuivre à la surface du fil de cuivre et/ou à l'absence de CuBr₂ au début de la réaction. Dans notre cas nous ne pouvons pas dire que l'observation de cette période d'induction puisse être imputée à ces causes, car les réactions ont été effectuées en présence de CuBr₂ et le fil de cuivre a été purifié par traitement à l'acide sulfurique. Dans la plupart des travaux qui ont fait état de l'élimination de cette période d'induction, par activation du cuivre (0) et/ou ajout de CuBr₂ au début de la réaction, les réactions ont été effectuées en milieu concentré en espèces amorçantes. C'est le cas pour les homopolymérisations et des copolymérisations à partir de macroamorceur de petite masse molaire présentées par Nicol et al²⁰, or dans notre cas le macroamorceur a une masse molaire de 35000

g/mol. On pourrait donc penser que cette période d'induction est due à un effet de dilution en espèces actives.

Les copolymères ont été également caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique dans l'eau (Figure 114). Les analyses en SEC révèlent la présence de réactions de couplage de chaînes pendant la polymérisation. Le taux de couplage pour les différentes polymérisations a pu être déterminé par déconvolution de ces chromatogrammes à l'aide du logiciel traitement des données (Peakfit). On constate donc sur le tableau 1 que l'augmentation de la quantité de Me₆TREN favorise le couplage mais cette augmentation du taux de réactions de terminaison est probablement liée à la conversion maximum en monomère plus élevée.

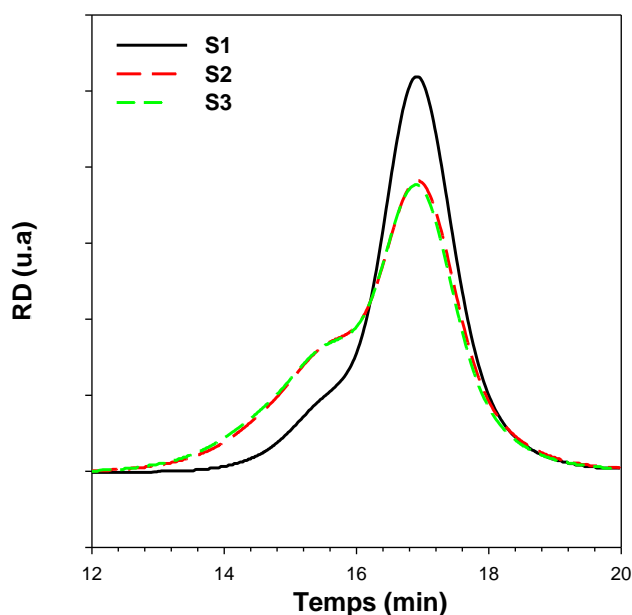


Figure 114: Superposition des chromatogrammes SEC des différents copolymères synthétisés dans le DMSO

Il a également été observé pour tous les tests de polymérisations effectuées dans le DMSO un amorçage relativement lent contrairement à ce qui a été observé précédemment pour la synthèse à partir d'un macroamorceur de $M_n=12000$ g/mol et pour la synthèse à partir d'un macroamorceur de $M_n=5000$ g/mol²⁰. La consommation du macroamorceur et du monomère au cours du temps a ainsi pu être suivie par spectroscopie RMN ¹H (Figure 115), en comparant le signal des protons des deux méthyles du macroamorceur à 1,89 ppm avec ceux des protons hydroxyles du monomère, et des blocs PAHE entre 4,6-4,8 ppm. La consommation du macroamorceur est légèrement plus rapide que celle du monomère, car pour les tests

effectués on constate qu'avant d'atteindre 100% de conversion du macroamorceur on a une conversion en monomère qui est déjà supérieure à 20%.

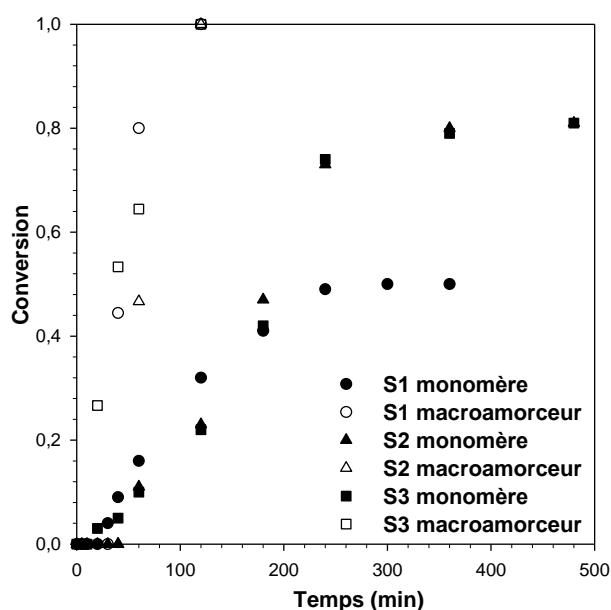


Figure 115 Cinétique de consommation du macroamorceur et du monomère en fonction du temps pour les synthèses de copolymères triblocs réalisées dans le DMSO

La polymérisation par SET-LRP dans l'eau étant plus rapide que dans le DMSO, d'autres tests de polymérisation ont donc été effectués dans l'eau afin d'améliorer l'efficacité d'amorçage de la polymérisation. Les différents tests ont été effectués avec du Me₆TREN et PMDETA, à 25°C, dans les conditions suivantes [Br-POE-Br]/[AHE]/[L]/ =1/10/0,6 avec un rapport Cu(0)/POE = 1 cm/g_{POE} et [Br-POE-Br]/[H₂O]=1/5. Les résultats obtenus sont présentés dans le

Tableau 7 :

Echantillons	[CuBr ₂]	Kp (app)(min ⁻¹)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Taux de couplage
S4	0,3	0,034	38000	41500	7%
S5	0,4	0,031	36000	38100	4%

Tableau 7: Conditions et caractéristiques des copolymères PAHE-POE₇₉₅-PAHE synthétisé par SET-LRP dans l'eau à partir d'un macroamorceur de Mn=35000g/mol

La cinétique de polymérisation pour ces tests dans l'eau a également été obtenue par RMN ¹H comme indiqué précédemment (Figure 116).

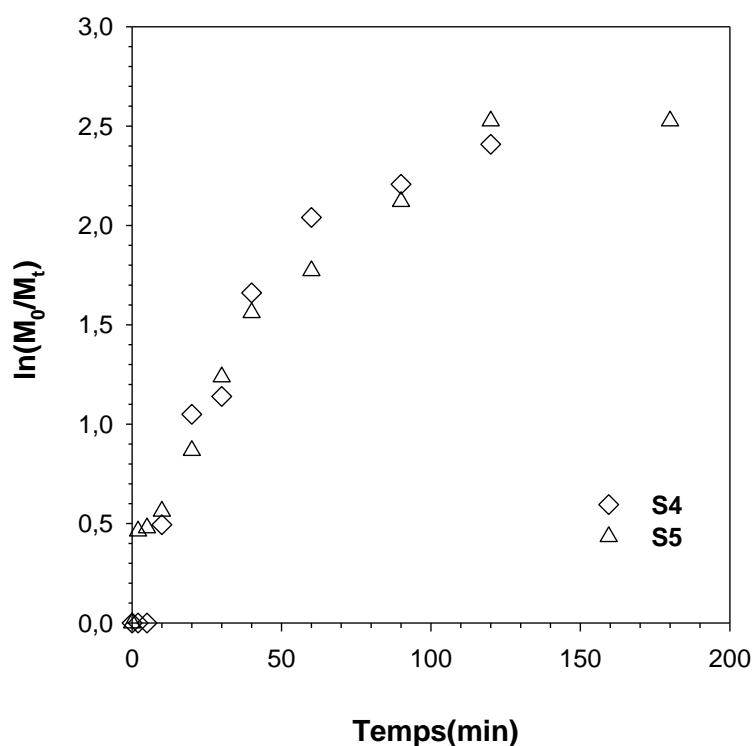


Figure 116: Cinétique de polymérisation dans l'eau en présence de PMDETA ou de Me₆TREN

Dans le cas des polymérisations effectuées dans l'eau en présence de PMDETA (S4 et S5), on n'observe une période d'induction très courte (5 min) uniquement pour S4, les polymérisations sont très rapides, mais la conversion atteint également très vite un plateau. Les cinétiques de polymérisation ne sont pas d'ordre 1.

Les analyses en SEC dans l'eau des copolymères obtenus révèlent la présence de réactions de couplage (Figure 117). Le taux de couplage a été déterminé comme précédemment. On constate ici que le taux de couplage est beaucoup plus faible que celui observé pour les tests dans le DMSO.

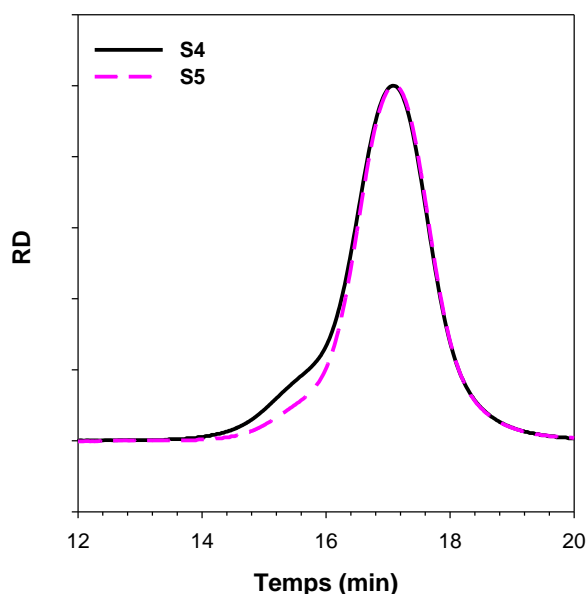


Figure 117: Superposition des chromatogrammes des différents tests de polymérisation dans l'eau

Ici aussi il a été possible de suivre la cinétique de consommation du macroamorceur par RMN ^1H car comme dans le cas des tests dans le DMSO l'amorçage n'est pas quantitatif au début de la réaction. Comme on peut le voir sur la Figure 118 qui représente le suivi par RMN ^1H de la consommation du macroamorceur dans le temps pour la synthèse S4. Lorsqu'on regarde les signaux à 1,89 et 1,1 ppm correspondant respectivement aux protons méthyliques adjacents aux fonctions esters du macroamorceur et du copolymère. On observe une diminution au cours du temps du signal du macroamorceur et une augmentation du signal du copolymère, jusqu'à la disparition totale du signal du macroamorceur.

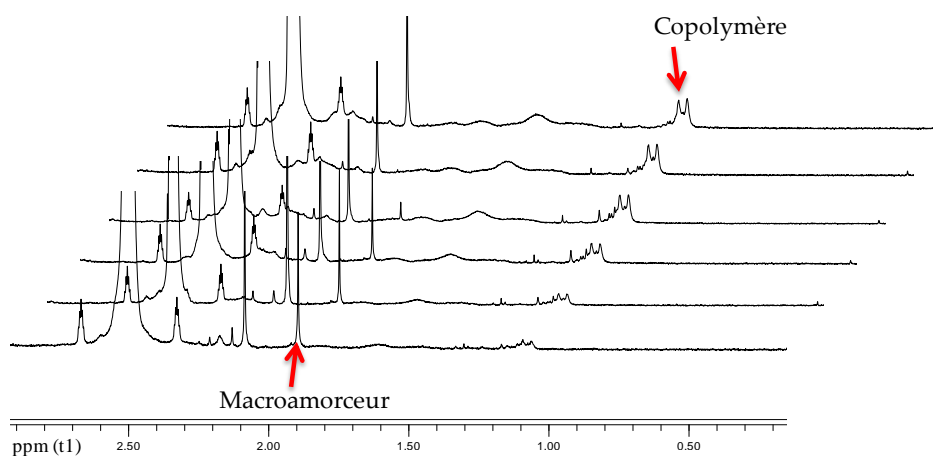


Figure 118: Suivi RMN ^1H de la consommation du macroamorceur de la réaction S4 au cours du temps.

La Figure 119 représente la cinétique de consommation du macroamorceur et du monomère pour les différents tests effectués dans l'eau. On constate que l'amorçage n'est pas très rapide comparé à la propagation. Par exemple, dans le cas de l'échantillon S4, la conversion en monomère est déjà d'environ 50% au moment où la totalité de l'amorceur est consommé. De ce fait, la dispersité du bloc PAHE doit être importante (bien qu'elle soit impossible à caractériser par SEC).

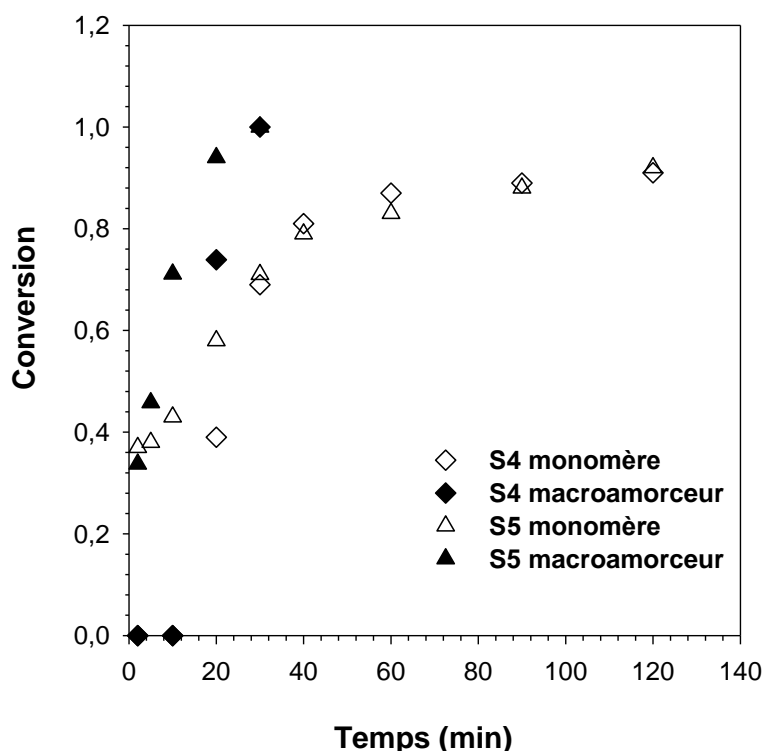


Figure 119: Cinétiques de consommation du macroamorceur et du monomère pour les synthèses de copolymères triblocs réalisées dans l'eau

II Conclusion

Ces résultats nous montrent que les cinétiques de polymérisations effectuées dans l'eau en présence de PMDETA sont plus rapides que celles effectuées dans le DMSO, dans les deux cas les cinétiques de polymérisation mettent en évidence une conversion maximum en monomère non quantitative probablement due à des réactions de terminaison. Cela a été confirmé par des analyses en SEC des différents copolymères qui montrent l'existence de réactions de couplage. Ces analyses en SEC ont également révélé que le taux de couplage était plus important lorsque les synthèses sont effectuées dans le DMSO.

Ces expériences ont également permis de mettre en évidence un amorçage relativement lent par rapport à la propagation quelle que soit la nature du solvant.

Ces différents problèmes observés résultent d'un effet de dilution des espèces actives due à la taille importante du macroamorceur.

Malgré toutes les tentatives effectuées ici pour optimiser la synthèse du copolymère triple hydrophile à base de POE à partir du macroamorceur de masse molaire 35000 g/mol, nous ne sommes pas parvenu à obtenir un copolymère satisfaisant pour la suite de ce travail.

Références bibliographiques

- (1) Kadam, V. S.; Nicol, E.; Gaillard, C. *Macromolecules* **2012**, *45*, 410-419.
- (2) Gaitzsch, J.; Appelhans, D.; Grafe, D.; Schwille, P.; Voit, B. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 3466-3468.
- (3) Queffelec, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8629-8639.
- (4) Fraunhofer, W.; Winter, G. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2004**, *58*, 369-383.
- (5) .Huglin, M. B. *Light scattering from polymer solutions*; Academic press: London and New York, 1972.
- (6) BROWN, W. *Dynamic light Scattering some method and applications*; Oxford University Press Inc, : New York, 1993; Vol. 49.
- (7) Wichterle, O.; Lim, D. *Nature* **1960**, *185*, 117-118.
- (8) Atzet, S.; Curtin, S.; Trinh, P.; Bryant, S.; Ratner, B. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 3370-3377.
- (9) Kakwere, H.; Perrier, S. *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 270-288.
- (10) Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039.
- (11) Percec, V.; Guliashvili, T.; Ladislaw, J. S.; Wistrand, A.; Stjern Dahl, A.; Sienkowska, M. J.; Monteiro, M. J.; Sahoo, S. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 14156-14165.
- (12) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5614-5615.
- (13) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.
- (14) di Lena, F.; Matyjaszewski, K. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 959-1021.
- (15) Rorabacher, D. B. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 651-698.
- (16) Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953-4959.
- (17) Rosen, B. M.; Percec, V. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5069-5119.
- (18) Nguyen, N. H.; Rosen, B. M.; Jiang, X.; Fleischmann, S.; Percec, V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 5577-5590.
- (19) Nguyen, N. H.; Rosen, B. M.; Percec, V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 1752-1763.
- (20) Nicol, E.; Derouineau, T.; Puaud, F.; Zaitsev, A. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50*, 3885-3894.
- (21) Leng, X.; Nguyen, N. H.; van Beusekom, B.; Wilson, D. A.; Percec, V. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 2995-3004.
- (22) Nguyen, N. H.; Kulis, J.; Sun, H.-J.; Jia, Z.; van Beusekom, B.; Levere, M. E.; Wilson, D. A.; Monteiro, M. J.; Percec, V. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 144-155.
- (23) Zhang, Q.; Wilson, P.; Li, Z.; McHale, R.; Godfrey, J.; Anastasaki, A.; Waldron, C.; Haddleton, D. M. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 7355-7363.

- (24) Nguyen, N. H.; Rodriguez-Emmenegger, C.; Brynda, E.; Sedlakova, Z.; Percec, V. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 2424-2427.
- (25) Lligadas, G.; Percec, V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 4684-4695.
- (26) Lligadas, G.; Rosen, B. M.; Monteiro, M. J.; Percec, V. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8360-8364.
- (27) Jiang, X.; Rosen, B. M.; Percec, V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2716-2721.
- (28) Jiang, X.; Rosen, B. M.; Percec, V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 403-409.
- (29) Fleischmann, S.; Percec, V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2243-2250.
- (30) Nguyen, N. H.; Levere, M. E.; Kulis, J.; Monteiro, M. J.; Percec, V. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4606-4622.
- (31) Nguyen, N. H.; Leng, X.; Percec, V. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 2760-2766.
- (32) Levere, M. E.; Nguyen, N. H.; Leng, X.; Percec, V. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 1635-1647.
- (33) Fleischmann, S.; Percec, V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2236-2242.
- (34) Lligadas, G.; Percec, V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 2745-2754.
- (35) Samanta, S. R.; Levere, M. E.; Percec, V. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 3212-3224.
- (36) Jiang, X.; Fleischmann, S.; Nguyen, N. H.; Rosen, B. M.; Percec, V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 5591-5605.
- (37) Anastasaki, A.; Waldron, C.; Nikolaou, V.; Wilson, P.; McHale, R.; Smith, T.; Haddleton, D. M. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 4113-4119.
- (38) Samanta, S. R.; Percec, V. *Polymer Chemistry* **2014**, *5*, 169-174.
- (39) Wright, P. M.; Mantovani, G.; Haddleton, D. M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 7376-7385.
- (40) Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V.; Braunecker, W. A.; Dong, H.; Huang, J.; Jakubowski, W.; Kwak, Y.; Nicolay, R.; Tang, W.; Yoon, J. A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7795-7806.
- (41) Peng, C.-H.; Zhong, M.; Wang, Y.; Kwak, Y.; Zhang, Y.; Zhu, W.; Tonge, M.; Buback, J.; Park, S.; Krys, P.; Konkolewicz, D.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3803-3815.
- (42) Bian, K.; Cunningham, M. F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 695-701.
- (43) Clément, B.; Decherchi, P.; Féron, F.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Trimaille, T.; Marqueste, T. *Macromolecular Bioscience* **2011**, *11*, 1175-1184.
- (44) Lai, J. T.; Filla, D.; Shea, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6754-6756.
- (45) Zhang, L.; Katapodi, K.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 2177-2194.
- (46) Zhang, P.; Liu, Q.; Qing, A.; Shi, J.; Lu, M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 3312-3320.
- (47) Rixens, B.; Severac, R.; Boutevin, B.; Lacroix-Desmazes, P. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 13-24.
- (48) Boyer, C.; Bulmus, V.; Liu, J.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 7145-7154.
- (49) Luan, B.; Zhang, B.-Q.; Pan, C.-Y. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 549-560.

- (50) Kakwere, H.; Perrier, S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 6396-6408.
- (51) Steinhauer, W.; Hoogenboom, R.; Keul, H.; Moeller, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7041-7047.
- (52) Steinhauer, W.; Hoogenboom, R.; Keul, H.; Moeller, M. *Macromolecules* **2013**, *46*, 1447-1460.
- (53) Zhang, C.; Yang, Y.; He, J. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3985-3994.
- (54) Coca, S.; Jasieczek, C. B.; Beers, K. L.; Matyjaszewski, K. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36*, 1417-1424.
- (55) Mühlebach, A.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6046-6052.
- (56) Yin, M.; Habicher, W. D.; Voit, B. *Polymer* **2005**, *46*, 3215-3222.
- (57) Wang, Y.; Armitage, B. A.; Berry, G. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5846-5848.
- (58) Piogé, S.; Nesterenko, A.; Brotons, G.; Pascual, S.; Fontaine, L.; Gaillard, C. d.; Nicol, E. *Macromolecules* **2011**, *44*, 594-603.
- (59) Feng, C.; Shen, Z.; Gu, L.; Zhang, S.; Li, L.; Lu, G.; Huang, X. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 5638-5651.
- (60) Feng, C.; Shen, Z.; Li, Y.; Gu, L.; Zhang, Y.; Lu, G.; Huang, X. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 1811-1824.
- (61) Boyer, C.; Derveaux, A.; Zetterlund, P. B.; Whittaker, M. R. *Polymer Chemistry* **2012**, *3*, 117-123.
- (62) Soeriyadi, A. H.; Boyer, C.; Nyström, F.; Zetterlund, P. B.; Whittaker, M. R. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 11128-11131.
- (63) Decker, C.; Bianchi, C. *Polymer International* **2003**, *52*, 722-732.
- (64) Seiffert, S.; Oppermann, W.; Saalwächter, K. *Polymer* **2007**, *48*, 5599-5611.
- (65) Harmon, M. E.; Kuckling, D.; Frank, C. W. *Langmuir* **2003**, *19*, 10660-10665.
- (66) Kuckling, D.; Vo, C. D.; Wohlrab, S. E. *Langmuir* **2002**, *18*, 4263-4269.
- (67) Harmon, M. E.; Kuckling, D.; Frank, C. W. *Macromolecules* **2002**, *36*, 162-172.
- (68) Roy, D.; Sumerlin, B. S. *Macromolecular Rapid Communications* **2014**, *35*, 174-179.
- (69) Riess, G. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1107-1170.
- (70) Yoshida, E.; Kunugi, S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 3063-3067.
- (71) Lokitz, B. S.; Convertine, A. J.; Ezell, R. G.; Heidenreich, A.; Li, Y.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8594-8602.
- (72) Weaver, J. V. M.; Tang, Y.; Liu, S.; Iddon, P. D.; Grigg, R.; Billingham, N. C.; Armes, S. P.; Hunter, R.; Rannard, S. P. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 1389-1392.
- (73) Bütün, V.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 12135-12136.
- (74) Bütün, V.; Lowe, A. B.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 4288-4289.
- (75) Bütün, V.; Wang, X. S.; de Paz Báñez, M. V.; Robinson, K. L.; Billingham, N. C.; Armes, S. P.; Tuzar, Z. *Macromolecules* **1999**, *33*, 1-3.
- (76) Chen, D.; Peng, H.; Jiang, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2576-2578.
- (77) Li, Y.; Du, J.; Armes, S. P. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*, 464-468.

- (78) Liu, S.; Weaver, J. V. M.; Tang, Y.; Billingham, N. C.; Armes, S. P.; Tribe, K. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6121-6131.
- (79) Pilon, L. N.; Armes, S. P.; Findlay, P.; Rannard, S. P. *Langmuir* **2005**, *21*, 3808-3813.
- (80) Saito, R.; Ishizu, K. *Polymer* **1997**, *38*, 225-229.
- (81) Bontha, S.; Kabanov, A. V.; Bronich, T. K. *Journal of Controlled Release* **2006**, *114*, 163-174.
- (82) Bronich, T. K.; Keifer, P. A.; Shlyakhtenko, L. S.; Kabanov, A. V. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8236-8237.
- (83) Cheng, C.; Qi, K.; Khoshdel, E.; Wooley, K. L. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 6808-6809.
- (84) Fujii, S.; Cai, Y.; Weaver, J. V. M.; Armes, S. P. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 7304-7305.
- (85) Huang, H.; Kowalewski, T.; Remsen, E. E.; Gertzmann, R.; Wooley, K. L. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 11653-11659.
- (86) Huang, H.; Remsen, E. E.; Kowalewski, T.; Wooley, K. L. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3805-3806.
- (87) Ievins, A. D.; Wang, X.; Moughton, A. O.; Skey, J.; O'Reilly, R. K. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2998-3006.
- (88) Li, Y.; Du, W.; Sun, G.; Wooley, K. L. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6605-6607.
- (89) Li, Y.; Lokitz, B. S.; Armes, S. P.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2726-2728.
- (90) Li, Y.; Lokitz, B. S.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2005**, *39*, 81-89.
- (91) Liu, Y.; Wang, L.; Pan, C. *Polymer* **2002**, *43*, 7063-7068.
- (92) Perkin, K. K.; Turner, J. L.; Wooley, K. L.; Mann, S. *Nano Letters* **2005**, *5*, 1457-1461.
- (93) Rodríguez-Hernández, J.; Babin, J.; Zappone, B.; Lecommandoux, S. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2213-2220.
- (94) Saito, R.; Akiyama, Y.; Ishizu, K. *Polymer* **1999**, *40*, 655-660.
- (95) Saito, R.; Yoshida, S.; Ishizu, K. *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *63*, 849-854.
- (96) Zhang, Q.; Remsen, E. E.; Wooley, K. L. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 3642-3651.
- (97) Harada, A.; Kataoka, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5294-5299.
- (98) Kakizawa, Y.; Harada, A.; Kataoka, K. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 11247-11248.
- (99) Jiang, X.; Zhang, G.; Narain, R.; Liu, S. *Langmuir* **2009**, *25*, 2046-2054.
- (100) Joralemon, M. J.; O'Reilly, R. K.; Hawker, C. J.; Wooley, K. L. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 16892-16899.
- (101) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2596-2599.
- (102) Houga, C.; Giermanska, J.; Lecommandoux, S.; Borsali, R.; Taton, D.; Gnanou, Y.; Le Meins, J.-F. *Biomacromolecules* **2008**, *10*, 32-40.
- (103) Liu, S.; Weaver, J. V. M.; Save, M.; Armes, S. P. *Langmuir* **2002**, *18*, 8350-8357.
- (104) Babin, J.; Lepage, M.; Zhao, Y. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1246-1253.
- (105) Guo, A.; Liu, G.; Tao, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2487-2493.
- (106) Henselwood, F.; Liu, G. *Macromolecules* **1997**, *30*, 488-493.
- (107) Jamróz-Piegza, M.; Wałach, W.; Dworak, A.; Trzebicka, B. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *325*, 141-148.

- (108) Jiang, J.; Qi, B.; Lepage, M.; Zhao, Y. *Macromolecules* **2007**, *40*, 790-792.
- (109) Kim, J. S.; Jeon, H. J.; Park, M. S.; You, Y. C.; Youk, J. H. *European Polymer Journal* **2009**, *45*, 1918-1923.
- (110) Kim, J. S.; Youk, J. H. *Polymer* **2009**, *50*, 2204-2208.
- (111) Liu, G.; Qiao, L.; Guo, A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5508-5510.
- (112) Tao, J.; Guo, A.; Liu, G. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1618-1624.
- (113) Tao, J.; Liu, G.; Ding, J.; Yang, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4084-4089.
- (114) Wilson, D. J.; Riess, G. *European Polymer Journal* **1988**, *24*, 617-621.
- (115) Yusa, S.-i.; Sugahara, M.; Endo, T.; Morishima, Y. *Langmuir* **2009**, *25*, 5258-5265.
- (116) Wei, H.; ChengCheng; Chang, C.; Chen, W.-Q.; Cheng, S.-X.; Zhang, X.-Z.; Zhuo, R.-X. *Langmuir* **2008**, *24*, 4564-4570.
- (117) Xiong, M.; Chen, Y.; Maskos, M. *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, *29*, 1368-1371.
- (118) PIOGE, S. Thèse, 2009.
- (119) Ding, J.; Liu, G. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6554-6558.
- (120) Ohno, S.; Gao, H.; Cusick, B.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210*, 421-430.
- (121) Thurmond, K. B.; Kowalewski, T.; Wooley, K. L. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 7239-7240.
- (122) Thurmond, K. B.; Kowalewski, T.; Wooley, K. L. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 6656-6665.
- (123) Wooley, K. L. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38*, 1397-1407.
- (124) Chan, Y.; Wong, T.; Byrne, F.; Kavallaris, M.; Bulmus, V. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1826-1836.
- (125) Emoto, K.; Iijima, M.; Nagasaki, Y.; Kataoka, K. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 2653-2654.
- (126) Iijima, M.; Nagasaki, Y.; Okada, T.; Kato, M.; Kataoka, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1140-1146.
- (127) Maskos, M. *Polymer* **2006**, *47*, 1172-1178.
- (128) Maskos, M.; Harris, J. R. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 271-273.
- (129) Nagasaki, Y.; Okada, T.; Scholz, C.; Iijima, M.; Kato, M.; Kataoka, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1473-1479.
- (130) Nicol, E.; Niepceron, F.; Bonnans-Plaisance, C.; Durand, D. *Polymer* **2005**, *46*, 2020-2028.
- (131) Procházka, K.; Baloch, M. K.; Tuzar, Z. *Die Makromolekulare Chemie* **1979**, *180*, 2521-2523.
- (132) Rheingans, O.; Hugenberg, N.; Harris, J. R.; Fischer, K.; Maskos, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4780-4790.
- (133) Saito, R.; Ishizu, K.; Fukutomi, T. *Polymer* **1990**, *31*, 679-683.
- (134) Saito, R.; Ishizu, K.; Fukutomi, T. *Polymer* **1991**, *32*, 2258-2262.
- (135) Saito, R.; Ishizu, K.; Fukutomi, T. *Polymer* **1992**, *33*, 1712-1716.
- (136) Scholz, C.; Iijima, M.; Nagasaki, Y.; Kataoka, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7295-7297.
- (137) Lee, W.-C.; Li, Y.-C.; Chu, I. M. *Macromolecular Bioscience* **2006**, *6*, 846-854.
- (138) Teertstra, S. J.; Gauthier, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1657-1666.

- (139) Konkolewicz, D.; Monteiro, M. J.; Perrier, S. b. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7067-7087.
- (140) Tomalia, D. A.; Hedstrand, D. M.; Ferritto, M. S. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1435-1438.
- (141) Gauthier, M.; Moeller, M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4548-4553.
- (142) Deuring, H.; Alberda van Ekenstein, G. O. R.; Challa, G.; Mason, J. P.; Hogen-Esch, T. E. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1952-1958.
- (143) Lee, J.; Hogen-Esch, T. E. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2805-2811.
- (144) Eaton, P. E.; Cooper, G. F.; Johnson, R. C.; Mueller, R. H. *The Journal of Organic Chemistry* **1972**, *37*, 1947-1950.
- (145) Levere, M. E.; Willoughby, I.; O'Donohue, S.; Wright, P. M.; Grice, A. J.; Fidge, C.; Remzi Becer, C.; Haddleton, D. M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 1753-1763.
- (146) Nyström, F.; Soeriyadi, A. H.; Boyer, C.; Zetterlund, P. B.; Whittaker, M. R. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, *49*, 5313-5321.
- (147) Piogé, S.; Fontaine, L.; Gaillard, C. d.; Nicol, E.; Pascual, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4262-4272.
- (148) Nguyen, N. H.; Percec, V. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 5109-5119.
- (149) Puaud, F.; Nicolai, T.; Benyahia, L.; Nicol, E. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 12312-12318.
- (150) Chassenieux, C.; Nicolai, T.; Benyahia, L. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2011**, *16*, 18-26.
- (151) Séréro, Y.; Aznar, R.; Porte, G.; Berret, J. F.; Calvet, D.; Collet, A.; Viguiier, M. *Physical Review Letters* **1998**, *81*, 5584-5587.
- (152) Nicolai, T.; Colombani, O.; Chassenieux, C. *Soft Matter* **2010**, *6*, 3111-3118.
- (153) Halperin, A.; Alexander, S. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2403-2412.
- (154) Yang, Y.-W.; Yang, Z.; Zhou, Z.-K.; Attwood, D.; Booth, C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 670-680.
- (155) Booth, C.; Attwood, D. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21*, 501-527.
- (156) Booth, C.; Attwood, D.; Price, C. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2006**, *8*, 3612-3622.
- (157) Laflèche, F.; Nicolai, T.; Durand, D.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1341-1348.
- (158) Renou, F.; Nicolai, T.; Nicol, E.; Benyahia, L. *Langmuir* **2008**, *25*, 515-521.
- (159) PUAUD, F. Thèse, Université du Maine, 2013.
- (160) Zhou, Z.; Chu, B. *Macromolecules* **1988**, *21*, 2548-2554.
- (161) Sommer, C.; Pedersen, J. S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 1682-1685.
- (162) Yamazaki, R.; Iizuka, K.; Hiraoka, K.; Nose, T. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, *206*, 439-447.
- (163) Laflèche, F.; Durand, D.; Nicolai, T. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1331-1340.
- (164) Chassenieux, C.; Nicolai, T.; Durand, D. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4952-4958.
- (165) Vlassopoulos, D. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2004**, *42*, 2931-2941.
- (166) Carnahan, N. F.; Starling, K. E. *The Journal of Chemical Physics* **1969**, *51*, 635-636.
- (167) Gauthier, M.; Möller, M.; Burchard, W. *Macromolecular Symposia* **1994**, *77*, 43-49.

- (168) Renou, F.; Benyahia, L.; Nicolai, T. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4626-4634.
- (169) Annable, T.; Buscall, R.; Ettelaie, R.; Whittlestone, D. *Journal of Rheology* **1993**, *37*, 695-726.
- (170) Kadam, V.; Nicolai, T.; Nicol, E.; Benyahia, L. *Macromolecules* **2011**, *44*, 8225-8232.
- (171) Nicolai, T.; Laflèche, F.; Gibaud, A. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8066-8071.
- (172) Roovers, J.; Toporowski, P. M.; Douglas, J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7064-7070.
- (173) Krieger, I. M. *Advances in Colloid and Interface Science* **1972**, *3*, 111-136.
- (174) Gauthier, M.; Li, W.; Tichagwa, L. *Polymer* **1997**, *38*, 6363-6370.
- (175) Gauthier, M.; Chung, J.; Choi, L.; Nguyen, T. T. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 3138-3142.
- (176) Striolo, A.; Prausnitz, J. M.; Bertucco, A.; Kee, R. A.; Gauthier, M. *Polymer* **2001**, *42*, 2579-2584.
- (177) Levere, M. E.; Willoughby, I.; O'Donohue, S.; de Cuendias, A.; Grice, A. J.; Fidge, C.; Becer, C. R.; Haddleton, D. M. *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 1086-1094.